キッテル
統計物理

斎藤信彦
広岡　一　共訳

サイエンス社

Elementary Statistical Physics:

by

C. Kittel

序

学生が物理を学ぶとき統計力学のいくつかの分野について，ちょうど手頃で，実際に使って役に立つ知識を得たいと思うことがあるだろう．この本はその助けになるようにという意図でかかれている．確率過程や輸送理論も含んでいる．ここで論ぜられる分野は，物理学者として誰もがもっていなければならない知識の基盤であり，有用なものである．この本は私がバークレーで大学院の初年度の学生にした講義に基づいている．読者は熱力学や，現代原子物理の一般的な考え方をよく知っているものとしている．#印をつけた3つの節では量子力学の詳しい知識が必要である．

統計力学の主題となるものは，一般に自然科学者に深い知的興味をおこさせるものである．統計力学はその基礎には哲学的な精妙さがあり，問題を解くときに使われる方法の美しさや魅力，天体物理，生物学，化学，核物理，固体物理，通信工学，金属学，および数学といった広い分野にわたる重要な応用という面で著名である．この小さい本をかくときに，私は物理学者にとくに重要と思われる話題に重点をおいたが，そのために同じように興味ある多くの話題を省かなければならなかった．

この本は主題の基礎を展開するのにギブズが発展させた集合という美しくて有力な方法を使った．この本をもとにして行われる講義の補いには，一般的な参考書の中にあげたトルマンの本を自分で読んで，基礎を充分よく理解するようにするとよい．フェルミ－ディラック，ボース－アインシュタイン分布の話を取り扱っている．またゆらぎ，熱雑音，ブラウン運動，および不可逆過程の熱力学といった互いに関連のある分野の議論もある．終わりの方の節はボルツマンの輸送方程式に関するものである．負温度，磁気エネルギー，密度行列の方法，クラーマース－クロニッヒの因果律の関係についての簡単な議論もある．たいていの節には問題をつけてある．私はヘルムホルツの自由エネルギーには F，ギブズの自由エネルギーには G, kT の代りには τ を用いた．

たいへん残念ではあるが，相転移や協同現象の一般的な議論は取り扱わないことに決めた．この専門分野は，挑戦心をおこさせるところであるが，最近では急速に進歩している．初等的な議論では近似的な方法を使っているが，それ

は避けられないものだとはもはやいえなくなってきていて，現在の要求に合うような議論をすることは，この本の水準ではすべてできないのである．同様にエルゴードの問題を適切に議論することもこの本の水準ではできない．これらはもっと程度の高い講義の話題である．

この本をかくにあたって私に非常に役立った本は統計力学に関するR.C. トルマンとランダウ-リフシッツの本である．また J.M. ラッティンジャーの未刊の講義ノートも常に役に立った．私は C.W. McCombie のおかげをたいへん被っている．彼はいくつかの節で取り扱い方を改良し，一般的に有益な示唆をたくさん与えてくれ，また最終の原稿に目を 通して下さった．J. Tarski 氏は式のチエックをし，Rodriguez 氏は校正を手伝ってくれた．Mary Rogers 夫人は初期のノートや最終原稿をタイプし，Doris Yoshida 嬢は最終的な書き直しの助けをして下さった．素材をまとめたのは John Simon Guggenheim 記念財団の研究員の資格で Lanikai に滞在していたときである．

C. Kittel

バークレー，カリフォルニア
1958年6月

目　　次

I　統計力学の基本原理

1　古典力学の復習

古典統計力学を展開するにはハミルトニアン形式で古典力学の運動方程式を表わすときに用いられる共役な座標 q_i と運動量 p_i を用いるのが最も自然である．座標と速度の代りに座標と運動量を用いる理由は，後の第3節でリウヴィルの定理を議論するときに明らかになる．ここでは共役な座標と運動量の変数の定義とハミルトンの運動方程式の内容について復習する．

f 個の自由度をもった古典的な保存系を考えよう．N 個の質点から成る系では f は $3N$ になる．この系についての運動が1組の一般化座標，

$$q_1, q_2, \cdots, q_f$$

で表わされるとする．これらの座標は直交座標でもまたは極座標でもあるいは他の便利な座標でもよい．この座標に対する一般化速度は

$$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \cdots, \dot{q}_f$$

である．ニュートンの第2法則をラグランジュの運動方程式で表すと

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}-\frac{\partial L}{\partial q_i}=0 \quad (i=1,2,\cdots,f) \tag{1.1}$$

であり，簡単な非相対論的な系ではラグランジュ関数 L は

$$L(q_i,\dot{q}_i)=T-V \tag{1.2}$$

で与えられる．この式で T は運動エネルギー，V はポテンシャルエネルギーである．式

(1.1) は q_i が直交座標のときには容易に確かめることが出来る．この場合には

$$L=\frac{1}{2}\sum_j M_j\dot{q}_j^2-V \tag{1.3}$$

であり，$q_i=x$ とすると

$$M\ddot{x}=-\frac{\partial V}{\partial x} \tag{1.4}$$

となるが，$-\partial V/\partial x$ は力 $\boldsymbol{F}$ の x 成分にほかならないから，簡単に

$$F_x=M\ddot{x} \tag{1.5}$$

となる．

運動方程式をハミルトニアン形式で表わすと (1.1) 式における f 個の 2 階微分方程式を $2f$ 個の 1 階微分方程式へかえることになる．**一般化運動量**を

$$p_i=\partial L/\partial\dot{q}_i \tag{1.6}$$

で定義する．ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は次のように定義される．

$$\mathcal{H}(p_i,q_i)=\sum_i p_i\dot{q}_i-L(q_i,\dot{q}_i) \tag{1.7}$$

するとその微分は

$$\begin{aligned}d\mathcal{H}&=\sum_i\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}dp_i+\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i}dq_i\right)\\&=\sum_i(p_i\,d\dot{q}_i+\dot{q}_i\,dp_i)-\sum_i\left(\frac{\partial L}{\partial q_i}dq_i+\frac{\partial L}{\partial\dot{q}_i}d\dot{q}_i\right)\end{aligned} \tag{1.8}$$

で与えられるが，$d\dot{q}_i$ の項は p_i の定義 (1.6) から 0 になる．さらにラグランジュの方程式 (1.1) から

$$\partial L/\partial q_i=\dot{p}_i \tag{1.9}$$

である．このようにして (1.8) から

$$\partial\mathcal{H}/\partial p_i=\dot{q}_i \qquad \partial\mathcal{H}/\partial q_i=-\dot{p}_i \tag{1.10}$$

でなければならない．これがハミルトンの運動方程式である．

例題 1.1 1 次元での古典的な調和振動子の運動を考えよう．この系の運動エネルギーは

$$T=\frac{1}{2}M\dot{x}^2 \tag{1.11}$$

であり，ポテンシャルエネルギーは

$$V=\frac{1}{2}M\omega^2x^2 \tag{1.12}$$

で表わされる．(1.2) からラグランジュ関数は

$$L=\frac{1}{2}M\dot{x}^2-\frac{1}{2}M\omega^2x^2 \tag{1.13}$$

となる．(1.1) からラグランジュの運動方程式としては

$$M\ddot{x}+M\omega^2x=0 \tag{1.14}$$

が得られる．この式は角振動数 ω をもった周期運動を記述している．

一般化運動量は (1.6) から

$$p=M\dot{x} \tag{1.15}$$

で与えられる．ハミルトニアンは (1.7) を用いて

$$\mathcal{H}=p\dot{x}-\frac{1}{2}M\dot{x}^2+\frac{1}{2}M\omega^2x^2=\frac{1}{2M}p^2+\frac{1}{2}M\omega^2q^2 \tag{1.16}$$

となる．ここでは $q\equiv x$ とした．ハミルトンの運動方程式は (1.10) から p の定義にすぎない式

$$\frac{p}{M}=\dot{q} \tag{1.17}$$

と

$$M\omega^2q=-\dot{p}=-M\ddot{q} \tag{1.18}$$

が得られ，(1.14) のラグランジュの方程式と一致する．

例題 1.2　ラグランジュ関数が（ガウス単位で）

$$L=\frac{1}{2}Mv^2-e\varphi+\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A} \tag{1.19}$$

である場合を考える．まずこの関数が静電ポテンシャル φ とベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ の電磁場の中の質量 M 電荷 e をもった粒子の運動を記述していることを示す．ここで $\boldsymbol{A}$ は磁場 $\boldsymbol{H}$ と

$$\boldsymbol{H}=\mathrm{rot}\ \boldsymbol{A} \tag{1.20}$$

の関係がある．直交座標を用いると x 成分に対するラグランジュの運動方程式は

$$M\ddot{x}+e\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t}-\frac{e}{c}\left[\dot{y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)-\dot{z}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right]=0 \tag{1.21}$$

になる．ここで

$$\frac{\partial}{\partial x}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A})=\dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x}+\dot{y}\frac{\partial A_y}{\partial x}+\dot{z}\frac{\partial A_z}{\partial x} \tag{1.22}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial\dot{x}}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A})=\frac{dA_x}{dt}=\frac{\partial A_x}{\partial t}+\dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x}+\dot{y}\frac{\partial A_x}{\partial y}+\dot{z}\frac{\partial A_x}{\partial z} \tag{1.23}$$

を用いた．(1.23) の最後の部分は t についての全微分 (d/dt) を計算する際にベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ は t を陽に含むだけでなく座標 x, y, z を通しても時間を含むことを表わしている．(1.22)，(1.23) と (1.1) とから，上の (1.21) の結果が得られる．この式を電場と磁場を用いて書き換えるとふつうのローレンツ力の方程式

$$M\ddot{x}=eE_x+\frac{e}{c}[\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}]_x \tag{1.24}$$

で表わされる．ここで

$$E_x=-\frac{\partial\varphi}{\partial x}-\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} \tag{1.25}$$

を用いた．$-\partial\varphi/\partial x$ の項は静電ポテンシャル φ だけを含み，$-\partial A_x/c\partial t$ の項は，マックス

ウェル方程式

$$\mathrm{rot}\ \boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t} \tag{1.26}$$

と同じもので，誘導電場である．

一般化運動量は

$$p_x=\partial L/\partial \dot{q}_i=M\dot{x}+\frac{e}{c}A_x \tag{1.27}$$

であり，ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H}&=\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}-\frac{1}{2}Mv^2+e\varphi-\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}\\&=\frac{1}{2M}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\varphi\end{aligned} \tag{1.28}$$

になる．磁場があるときのハミルトニアンは $\boldsymbol{p}-e\boldsymbol{A}/c$ が速度 $\boldsymbol{v}$ に比例するので本質的に速度を含むことになることは注目すべきである． $\boldsymbol{p}=M\boldsymbol{v}+e\boldsymbol{A}/c$ の定義はしばしば磁場の中の一般化運動量は運動運動量 $M\boldsymbol{v}$ とポテンシャル運動量 $e\boldsymbol{A}/c$ の和であるといい表わされる． これは静電場におけるエネルギーが運動エネルギー $Mv^2/2$ とポテンシャルエネルギー $e\varphi$ の和であるのと同じである．

問題 1.1 磁場の中の粒子についてのハミルトニアン (1.28) を用いてハミルトンの運動方程式を見出せ．一様な磁場

$$A_x=-\frac{1}{2}H_y \quad A_y=\frac{1}{2}H_x \quad A_z=0$$

の中の $\dot{p}$ の式がちょうどローレンツ力の方程式になることを示せ．

問題 1.2 円柱座標 r, z, φ を用いて自由粒子に対するハミルトンの運動方程式を求めよ．

参考文献

H. ゴールドシュタイン 野間進他訳，古典力学，吉岡書店

伏見康治，現代物理学を学ぶための古典力学，岩波書店，(1964)

2 系と集合

統計力学を応用する際にわれわれはふつうある特定の現実の系を考えている．そのような系の例としては氷のかたまり，ある長さの銅線の中の電子， H_2, Cl_2 と HCl を含む反応容器，トランジスタあるいは星の内部をあげることができる．**系** (system) というときには通常実際の興味の対象を意味することにする．時には系としての個々の電子，個々の陽子または個々の分子を扱うこともできるが，特にことわらない限りは，ここで系というときには巨視的な大きさをもち，任意の方法で互いに相互作用をしている多くの粒子からな

るものについて用いる．読者はこの本で系という言葉が他の意味に用いられていることもあることを注意してほしい．

ある系の熱力学的または統計力学的性質を議論しようとするときには，まず外部からの作用によって一定に保たれていると考えられるすべての関連のある変数を定めなければならない．つまり，各種の分子の数，体積，エネルギーまたは温度，磁場の強さなどを知る必要がある．

われわれがある系について得られる知識は究極的には量子力学の不確定性原理の制限をうける．しかしこの制限を別としても，われわれは巨視的な系の運動方程式を完全に解いてそれを調べたいと考えるのはよいのかどうかは疑問である．巨視的な大きさをもった系の古典力学を考える際には $\sim 10^{23}$ の自由度をもった系を扱わねばならない．10^{23} 個の運動方程式を解こうとすることは多くの場合困難である．たとえ解が得られたとしてもどう扱ったら良いであろうか．系の1つの粒子の運動を1秒間だけ記述する表を運ぶにもトラックが必要となるだろう．さらに困ることには解を得るためには時刻0ですべての座標と運動量についての初期条件を与えねばならない．われわれはこれらを知ることはできないであろう．

系が**熱力学的平衡**あるいは熱力学的平衡の近くにあるときには運動方程式を詳しく解かなくても多くの問題に簡単に答えることができるというのは重要な実験事実である．われわれは系を充分長い時間熱浴と接しておいたときに系は熱力学的平衡にあるという．大きな孤立系もまた時間がたてば熱力学的平衡になりうる．このような状態では系は単純で首尾一貫したふるまいをして，個々の粒子の詳しい運動を知らなくても多くの興味ある実際の問題に答えることができるということを知っている．

N 個の原子から成る系の時間発展を知るには $6N$ 個の座標と運動量 p, q の値を時間の関数として知ればよい．この時間発展は p と q の $6N$ 次元の空間における1本の軌道として図示することができる．このような空間を系の**位相空間**または **Γ 空間**という．図2.1で $[p], [q]$ の記号が表わされているのは $3N$ 個の運動量軸と $3N$ 個の座標軸の略図を示している．あるときには1個の粒子の運動を表わすために6次元の空間が用いられる．このような位相空間は **μ 空間**と呼ばれる．しかしはっきりとことわらない限りわれわれはつねに Γ 空間を問題にする．

熱力学的平衡にある系についてわれわれに関心のある物理量はほとんどつねに位相空間の軌道の一部についての時間平均，つまり適当な時間間隔についての平均である．たとえば圧力，誘電率，弾性率，磁化率などの測定は原子の衝突や振動が数百万回行なわれるような時間にわたってなされるのが通常である．われわれは実験からこのような測定は外部条件が変らないならば，たとえば系のエネルギーとか粒子数が変らなければ日時が経った後でも再現し得ることを知っている．正確にエネルギーが保存されることを要求しなくても系が一定温度に保たれるだけで充分である．一定温度における一定量の気体の圧力は2050年に測定したとしても1950年における測定値と同じになるだろうという実験上の原理

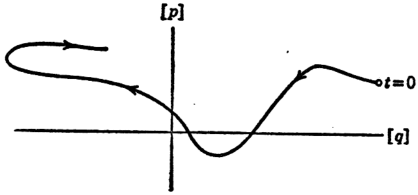


図2.1　位相空間における系の軌道

は系の運動を適当な時間平均したものは安定であることを述べている．時間平均そのものは系と測定装置の要求に応じてマイクロ秒，秒あるいは時間の単位の非常に短かい間についてなされる．

数学的な方法で，われわれの興味のある時間平均を機械的に計算することはむずかしい．しかしながら注目すべきことはわれわれが扱っている複雑な系においては**緩和時間**と呼ばれるある特性時間よりも長い時間間隔をおいて測定を行なえば系は測定と測定の間に乱雑化されてしまうように思われることである．緩和時間というのは系の諸性質に表われるゆらぎ（自然におこったものでも，人為的につくったものでも）が消えるのに必要な時間である．緩和時間の実際の値は特定の性質が，最初どの程度無秩序でなかったかに依存する．硫酸銅の結晶がビーカーの中で拡散して一様な溶液になるのには1年位必要であるが，ビーカーに結晶を落した時に生ずる圧力のゆらぎは1000分の1秒で消える．

ギブズ（J. Willard Gibbs）は物理量の平均値を計算する問題を大いに進歩させた．彼は時間平均を求める代りに同じような系であるが適切に乱雑化されたものの集まりを考え，その集まりについての平均をある一時刻で求めることを提案した．この似た系の集まりを**系の集合（アンサンブル）**と呼ぶが，時間発展をしている実際の系の性質を1つの時刻に実現してそれを代表する知的な構成物とみなされるものである．集合（アンサンブル）という言葉は統計力学では，特別な意味で用いられていて，多くの語義学者には受け入れられない意味をもっている．系の集合はわれわれにはまったく同じように作られていると見える非常に多くの系から構成されている．集合のおのおのの系は現実の系の写しである．集合のおのおのの系はすべての実際上の目的に対しては現実の系と同等である．このように作られたことからわかるように，集合のすべての系は実際に受け入れられる系である．──つまりそれは実際の系に課せられたすべての外部条件を満足し，この意味で実際の系と同じである．集合が適切に乱雑化されているという意味は，実際の系が時間の経過に従って取り得る座標と速度の配位はどれも，集合の中ではある瞬間の1つの系またはいくつかの系で表わされているということである．集合は系を代表するといわれる．後の節で適当な集合を作る方法を考える．図2.2に集合のごくわずかな部分を示す．図にかいた部分はある1つの時刻の多数の系を表わすものであって，それは図2.1に示した時間の間に実

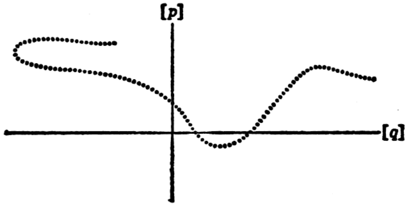


図2.2　集合の一部分．図にかいた部分は図2.1の軌道の部分を代表している．各点は集合の1つの系に対応する．実際の集合では系はふつうは軌道に沿って，あるいはその近傍に連続に分布している．

際の系がたどる軌道を表わしている．図2.2の各点は集合の1つの系を表わしている．完全な集合はこの図で示したわずかな部分に比べるとずっと多くまたより複雑なものである．

ギブズが提案した考え方は1つの系の**時間平均**を用いる代りに，集合に属するすべての系についてある一定の時刻での平均を計算するという**集合平均**を用いることである．この2つのタイプの平均が等しいということを証明する問題はエルゴード理論といわれている．これについては一般的な参考書のところで挙げたヒンチン（Khinchin）やテル・ハール（ter Haar）の本に議論されている．またトルマン（Tolman）の本には一般的な問題についてのすぐれた読みやすい議論が与えられている．2つの平均が等しいことは確かにもっともらしく思われるが，この2つが正確に等しいということは，一般的には証明されていない．トルマンが論じたように集合の平均の方が時間平均よりも実際に現実の状態によく対応しているということはありそうである．実際にはわれわれは系の初期条件を知ることはできないので正確に時間平均の求め方を知らない．集合平均はこのわれわれの無知を適切に記述しているのである．

次の問題は適当な集合の作り方を見つけることである．集合で表わされる系が熱平衡にあるときには集合平均が時間に無関係でなければならないことが要求される．これは正当な要求である．熱平衡にある系の巨視的な平均物理量は時間とともに変化しない．それゆえこれを表わす集合もその集合平均が平均をとる特定の時間によらないものでなければならない．

問題 2.1　簡単な1次元調和振動子では位相空間での軌道は楕円であることを示せ．

3　リウヴィルの定理

集合を規定するためには位相空間での体積要素 $dpdq$ の中にある系の数

$$P(p,q)dpdq$$

を与えればよい．ここで N 個の粒子については

$$d\boldsymbol{p}=dp_1dp_2\cdots dp_{3N},$$
$$d\boldsymbol{q}=dq_1dq_2\cdots dq_{3N} \tag{3.1}$$

とする．すなわち位相空間（$\boldsymbol{\Gamma}$ 空間）での系の密度を与えることによって集合を規定するのである．——その時系は統計的な意味で集合 $P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ で表わされるという．

したがって量 $A(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ の集合平均は

$$\bar{A}=\frac{\int A(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}}{\int P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}} \tag{3.2}$$

で定義される．集合がある物理系の挙動を表わしているなら，ある量の集合平均をとれば実際の系の物理量の平均値が求められる．

集合が統計的な平衡状態にある系を充分満足できる程度に表わすためには，１つには集合の構成が時間によらないことが必要である．すなわち $\partial P/\partial t$ は 0 でなければならない．ここでこの要請の意味をよく考えてみる必要がある．先ず集合の中の系の総数が時間とともに変らないとすると関数 P は通常の連続の方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t}+\mathrm{div}\,(P\boldsymbol{v})=0 \tag{3.3}$$

を満たさなければならないことに注意する．この式は体積要素の中に流れこむものは，再び出て行くかまたはその体積要素にとどまるかであることを述べているにすぎない．ここで $\boldsymbol{v}$ は速度で div は $6N$ 次元の位相空間での発散の演算子である．発散の演算子を計算すれば，連続の方程式は

$$\frac{\partial P}{\partial t}+\sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(P\dot{q}_i)+\frac{\partial}{\partial p_i}(P\dot{p}_i)\right]=0 \tag{3.4}$$

または

$$\frac{\partial P}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial P}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial P}{\partial p_i}\dot{p}_i+P\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial}{\partial p_i}\dot{p}_i\right)\right]=0 \tag{3.5}$$

になる．（…）の中の因子は 0 になる．なぜならハミルトンの方程式から

$$\frac{\partial}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial}{\partial p_i}\dot{p}_i=\frac{\partial}{\partial q_i}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}-\frac{\partial}{\partial p_i}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i}=0 \tag{3.6}$$

であるからである．ただし

$$\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial q_i\partial p_i}=\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial p_i\partial q_i}$$

の関係を用いた．

(3.5) と (3.6) から有名なリウヴィルの定理

$$\frac{\partial P}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial P}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial P}{\partial p_i}\dot{p}_i\right]\equiv\frac{dP}{dt}=0 \tag{3.7}$$

をうる．ここで dP/dt は全微分または流体力学的微分である．リウヴィルの定理は流線に沿っての P の時間変化が 0 になることを表わしている．この定理は統計力学においては基本的に重要なものである．結果がこのように簡単に表わされるのは (3.6) のところでみ

られるように座標空間と運動量空間の結合で作られる位相空間を選んだことによっている．そしてこれが統計力学において共役な座標と**運動量**とを用いる理由である．ある種の問題やある種の座標系に対しては座標と**速度**の組合せを用いても同様に簡単な結果が得られるが一般にはそのような組合せは便利ではない．リウヴィルの定理についてのもっと一般的な記述や導き方についてはトルマンの本に書かれている．

ある集合が平衡にある物理系を充分よく表わすためには密度関数 $P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ の値が位相空間のどの点においても時間によらないことが必要であった．この要求に従って $\partial P/\partial t=0$ とおくと，(3.7) から

$$\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial P}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial P}{\partial p_i}\dot{p}_i\right)=0 \tag{3.8}$$

または

$$\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}\,P=0 \tag{3.9}$$

が得られ，これから系は P 一定の面を動くことがわかる．

平衡な集合を作る非常に簡単な方法は P を位相空間の全体に始めから一様に分配することである．この場合には $\partial P/\partial q_i$ と $\partial P/\partial p_i$ は 0 であり，(3.8) からこの一様な集合は不変である．

統計平衡に対するさらに一般的な条件は P を系のある運動の定数だけの関数とすることである．α をエネルギーのような運動の定数であって $\partial\alpha/\partial t=0$ とする．$\alpha(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ が運動の定数であれば系は α 一定の面の上を運動することになる．そして P を α だけの関数としたから，系は P が一定の面上を動くことになる．このようにして (3.9) がなりたち，$\partial P/\partial t=0$ とリウヴィルの定理とは一致する．$\partial\alpha/\partial t=0$ ならば $P(\alpha)$ のあらわす集合は永久に不変である．この本で取り扱う集合はエネルギーの関数である．系全体の角運動量の影響はランダウ (Landau) とリフシッツ (Lifshitz) の本の 19 節と 25 節に取り扱われている．

系平均と集合平均の例　N 個の粒子の系を考えよう．粒子の x 座標の**系平均**は

$$\bar{x}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}x_i \tag{3.10}$$

系 β がある集合に属しているとすると，

$$\overline{x^\beta}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}x_i{}^\beta \tag{3.11}$$

は集合に属する β という系の系平均である．L 個の系からなる集合についての集合平均は，

$$\bar{\bar{x}}=\frac{1}{L}\sum_{\beta=1}^{L}\overline{x^\beta}=\frac{1}{LN}\sum_{\beta=1}^{L}\sum_{i=1}^{N}x_i{}^\beta \tag{3.12}$$

である．(3.2) の表示に従えば，集合平均は

$$\bar{\bar{x}}=\frac{\int P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})x\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}}{\int P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\,d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}} \tag{3.13}$$

である．ここで x は1つの系の x 座標の平均，

$$x=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}x_i(\boldsymbol{q}) \tag{3.14}$$

である．

位相空間における密度 位相空間での系の規格化された確率密度 $\rho(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ を用いると便利なことが多い．ここで

$$\rho(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})=\frac{P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}{\int P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}} \tag{3.15}$$

である．

参考文献

R.C. Tolman, The principles of statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, (1938) 第3章

4 ミクロカノニカル集合

エネルギーは保存系に対して運動の定数である．エネルギーのみの関数で表わされるような分布 P はどんなものも時間によらないという意味でそれを表わす集合は満足すべきものであろう．そこでもし系のエネルギーが E_0 の付近 δE の範囲にあるときめると，前節にしたがって，E_0 の付近 δE の狭い範囲の外では密度が0になるようにつくった集合は満足すべきものである．この集合は

$$\begin{aligned}P(E)&=\text{一定}\ \ (E_0\ \text{の附近で}\ \delta E\ \text{の幅のエネルギーに対し})\\&=0\ \ (\text{上の範囲外で})\end{aligned} \tag{4.1}$$

である．この特殊な集合を**ミクロカノニカル集合**という．孤立系ではエネルギーが一定なので，これは孤立系を議論するのに適している．後に述べるような他の集合の方がもっと広く用いられるが，ミクロカノニカル集合は基本的に重要なものである．

N 個の自由粒子から成る系では，そのエネルギーは

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{p_i^2}{2m_i}\right) \tag{4.2}$$

となることを知っている．N 個の3次元の単純な調和振動子の系のエネルギーは

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{p_i^2}{2m_i}+\frac{1}{2}m_i\omega_i^2q_i^2\right) \tag{4.3}$$

である．磁場 H の中におかれた N 個の電子スピンの系はスピン系のエネルギーとして

$$E_S=-(N_1-N_2)\mu_B H \tag{4.4}$$

をもつ．ここで N_1 は磁場 H に平行な磁気モーメントをもった電子の数，N_2 は反平行な電子の数である．μ_B はボーア磁子 $e\hbar/2mc$ である．

そこでミクロカノニカル集合の内容を詳しく考えてみよう．一定のエネルギー E_0 をも

った古典的な孤立系を考える．時刻 t_0 で系の各粒子の座標と速度成分の値をきめると系は定まる．系の巨視的な物理量の平均値は適当な時間間隔にわたって粒子の運動をたどれば計算できるものであろう．しかしわれわれは時間平均を考えないで，その代りにエネルギーが E_0 の付近 δE の以内にあるエネルギー一定の系の集合の平均を考えることにする．集合は (4.1) に従って系がとりうる位相空間の領域内では一定の密度を もつことに する．位相空間のとりうる範囲はエネルギーが E_0 の付近 δE の幅できまる体積である．とりうる領域内の 1 点で表わされる 系は時刻 t_0 で系の各粒子の座標と 運動量成分の値の 特定の組をもつものである．

集合平均を求めるときに，物理量 $A(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ を分布 $P(E)$ について積分することは，われわれの系は集合の中の系のどれでもよい，つまりどの系も良く似ていると積極的にみとめていることを言外に仮定していることになる．このことはわれわれが実際に系の運動の詳細は知らないことを考えれば不当ではない．この方法が正しいことを厳密に一般的に証明することはむずかしい問題であり，われわれは仮定として取り扱う．根本的な前提として位相空間の中の ちがう 領域でも同じ体積には等しい先験的確率があると仮定するのである．

この前提またはこれと同等なものなしでは統計力学を展開することは困難であろう．現代的な解釈（主としてトルマンによるが）はそれから導かれる結果が実験結果と一致するならば，――事実そうなのだが――証明された公理として認めることである．歴史的な発展からみれば**エルゴード仮説**として知られている他の前提の方に重きがおかれていた．これは孤立系の位相点は位相空間の最初の点に戻る前に系のエネルギーに合致するすべての点を通るというものである．しかし等確率の仮定を採用した方がよさそうだとするもっともな理由がある．

ここで，統計力学の正しさについて，現代誰もがいだいていると考えられている見方についてトルマンが要約しているからそれを詳しく引用しておくことが有益であろう．

先ず第1に，ここでえらんだ見解に従って，次のことを強調しておこう．すなわち提案した方法は性格上まったく統計的とみなすべきであること，それから出てくる結果は集合のえらび方が適切ならそれに属する系に対して平均として正しいので，個々の場合には必ずしも正確に正しいというものではないことである．第2に強調すべきことはえらんだ代表的な集合が適切であるのは，必要な前提として最初に証明なしで導入した先験的等確率に関する仮説によって集合が作られているからである．

みかけ上にはこういう限界があるがその第1のものについて注意したいことは方法は正確な結果よりむしろ平均の結果を与えるということでこの事実にさからう正当な理由はわれわれにはもちろん何もないということである．このことはわれわれの方法が統計的性質をもっていることから来るさけられない結果にすぎない．われわれは正確な初期の知識をもっていないからそうせざるをえないという理由から，あるいはわれわれが考えている現実の問題はそうしなければとても複雑で手に負えないという理由で正確な方法よりも統計的方法に頼ってきた．さらに注目すべきことは，この方法によればある量の平均値ばかりでなく，そのまわりのゆらぎも計算できることである．だから系の性質が平均値からこれだけはなれていればこれだけの頻度でおこるという結論を出すことができる．代表的な応

用例では，計算の結果では，ゆらぎはきわめて小さい．もしゆらぎが十分大きい特別の場合には，実験で見出されるものと比較することができる．

提案した方法について上述の第2の限界については，前節でのべた2つの注意をもう1度強調しておこう．第1に，位相空間のちがった領域に対する先験的確率に関してはいずれにしろ何かの前提をしなければならないということを認識しなければならない．このことは，われわれが統計的方法をとるための結果にすぎない．ちょうど貨幣を投げて結果をあてるためには，表と裏の確率に対してあらかじめ仮定をしておく必要があるのと同じである．第2には，位相空間の等しい広さに対して等しい先験的確率を与えるという仮定を実際にとっているがそれだけが，一般的な仮説の中で，合理的にえらばれるものであるということを強調しよう．リウヴィルの定理をつかえば，力学の原理から位相空間の一部が他の部分より位相点が混み合ってくるという傾向はないということが示された．それゆえ，われわれの系は力学の法則に従うという以外に何らの知識をもっていないときには，位相空間の中で等しい広がりをもった違った領域に等しい先験的確率を与えるということ以外の仮定をすることは気まぐれであろう．統計力学のやり方は，あらかじめ貨幣の重さが片寄っていないということをしらべておいて，表と裏との確率を等しいとする仮定とほぼ類似のものだと見なすことができる．

ここで提案している方法の正しさを支持するもう1つのことで再び強調しておきたいことは，実験的事実に合致する結論が導かれるということによって後から正当化されているということである．この中には平均値ばかりでなく，ゆらぎについての結論も含まれている．

そこで統計力学の方法の正しさについて，現代的見解は次のように要約される．この方法は性格上本質的に統計的であり，ある特定の系に対して正確な値よりむしろ平均的に期待される結果を与えるだけのものである．この方法では平均値のまわりのゆらぎも計算できる．それは通常の代表的な例ではきわめて小さいが，そうでない場合には実験結果と比較ができる．この方法は性格上統計的であるから，先験的確率についてのある仮説に基づかなければならない．そうしてえらんだ仮説はそれを導入する以外にはやりようがないほどの唯一の前提である．この方法は実験と一致する結果を導くものである．

例題 4.1 長さ L の線分上を1次元運動している質量 M の2つの独立な自由粒子を考え，これを表わすミクロカノニカル集合の $P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ の解析的な性質を調べてみよう．系のエネルギーを E_0 とする．

位相空間は4つの座標 q_1, q_2, p_1, p_2 をもっている．q 座標は4.1(a)図に示される1辺 L の正方形の中のどこでもよい．p 座標は

$$\frac{p_1{}^2}{2M}+\frac{p_2{}^2}{2M}=E_0$$

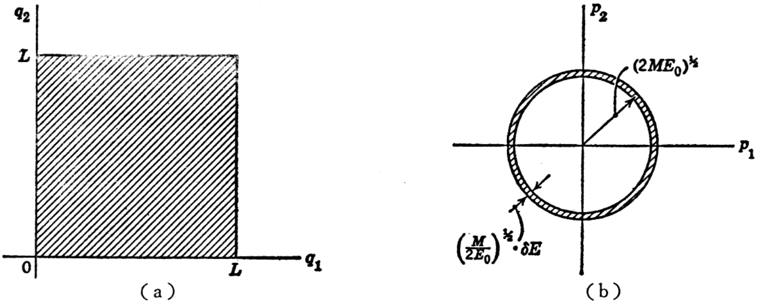


図 4.1 長さ L の線上の2つの独立な自由粒子に対する位相空間の領域．全エネルギーを E_0 とする．

を満たさなければならない．そこで p 空間の取り得る領域は 4.1(b) 図に示されるような半径 $(2ME_0)^{1/2}$ のほそい環である；P は環の内部では一定である．エネルギーが δE の範囲で定められるとすれば，運動量空間における環の幅は $(M/2E_0)^{1/2}\delta E$ である．この場合の Γ 空間は図の（a）と（b）の部分空間を結合して作られる4次元空間である．

参考文献

R.C. Tolman, The principles of statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, (1938) p. 57—70

5　統計力学におけるエントロピー

熱力学の原理からわれわれは熱力学のエントロピー S は次の重要な性質をもっていることを知る．

（a） dS は完全微分であり可逆過程では DQ/T に等しい．ここで DQ は系に加えられる熱量である．

（b） エントロピーは相加的である．$S=S_1+S_2$．結合系のエントロピーは部分系のエントロピーの和となる．

（c） $\Delta S\geqq 0$．熱的に閉じた系のある時刻における状態が巨視的に与えられたとすると，他の時刻での最も確からしい状態はエントロピーが等しいかまたはより大きな状態である．

エントロピーについてのこれらの熱力学的な性質はそれだけでは系の物理的状態とその状態のエントロピーとの関係について本当の物理的洞察を与えてはくれない．この事情は熱力学を学ぶ人は誰でも不満に思うところである――われわれはエントロピーが**状態関数**であってエントロピーの値は系の過去の経歴に直接にはよらずたんに系の現在の状態のみに依存することを学ぶが，熱力学ではエントロピーが系の状態の何を意味するかを物理的に理解し得るような手段は与えられない．統計力学の大きな成果の1つはエントロピーの物理的描像を与えたことである．

いかにして統計力学におけるエントロピーの式が導かれるだろうか？ ミクロカノニカル集合を考えて，この集合で表わされる系のある物理量 A を観測するとしよう．たとえば，対象とする系の粒子の重心の x 成分を観測する．このときには

$$A=\bar{x}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}x_i \tag{5.1}$$

ここでは $\bar{x}$ は系の平均を表わすもので，集合平均ではない．系が1辺 L の立方体に閉じ込められた N 個の独立な分子から成るとすると，観測値の分布は図5.1に描かれたような曲線になると予想される．ここで $w(A)dA$ は A を観測した結果が A の付近 dA の中に見出される確率である．A に対する確率曲線は平均値 $\bar{A}$ で非常に鋭い最大値をもつだろう．ここで $\bar{A}$ は集合平均である．対象としている系は $A\cong\bar{A}$ となるような位相空間の領

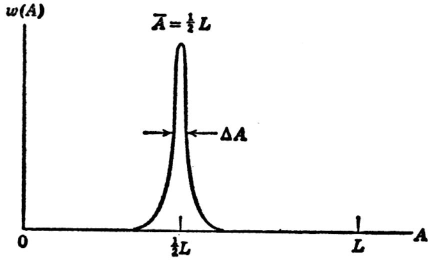


図 5.1 系の重心 A の測定値の分布

域で圧倒的に多くの時間を費す．統計的な系のこの性質は統計力学にとって大切であり主要なことである．次節でこの事実のはっきりした証明を特に簡単な系で行おう．その系は上の重心の問題よりはずっと容易に数学を進めることができる．

統計力学におけるエントロピーの表示をどのように表わしうるだろうか？ われわれは統計平衡にある系のエントロピー σ を（古典統計力学では）

$$\sigma=\log \Delta\Gamma \tag{5.2}$$

で定義する†．ここで $\Delta\Gamma$ は系がとりうる位相空間の体積，すなわち，E_0 と $E_0+\delta E$ の間のエネルギーに対応する体積である．

そこで σ と熱力学的エントロピー S の関連を確立しておかなければならない．この節では 2, 3 の予備的な観察をする．まずエントロピーの変化は $\Delta\Gamma$ の測定に用いられる単位系によらないことを示す．$\Delta\Gamma$ を N 個の点粒子の位相空間の体積とすると，この次元は

$$(\text{運動量}\times\text{長さ})^{3N}=(\text{作用量})^{3N}$$

h を作用量の単位とすると，$\Delta\Gamma/h^{3N}$ は次元のない量である．いま

$$\sigma=\log\frac{\Delta\Gamma}{h^{3N}}=\log \Delta\Gamma-3N\log h \tag{5.3}$$

で定義したとすると，変化については

$$\delta\sigma=\delta\log \Delta\Gamma \tag{5.4}$$

となり，単位系によらないことがわかる．後にわかるように h＝プランク定数が位相空間における作用量の自然な単位である．

(5.2) で定義されたエントロピー σ は統計平衡にある集合に対してある一定の値をもつことは明らかである．したがってエントロピーの変化は完全微分である．もし位相空間における広がりによって集合を規定すればエントロピーがわかる．$\Delta\Gamma$ を系についてのわれわれの知識の不正確さの度合あるいは系の“無秩序”の度合として解釈するならば，エン

† [訳注] ここで定義したエントロピー σ と，熱力学的エントロピー S とは異なる量であることに注意．k をボルツマン定数とすると 8 節で $S=k\sigma$ が示される．**この本でエントロピーといえばつねに σ のことである．**

トロピーもまた不正確さまたは無秩序の度合と解釈される．

σ が相加的であることは容易に証明される．２つの部分から成る系を考え，一方には N_1 個の粒子他方には N_2 個の粒子があるとする．このとき

$$N=N_1+N_2$$

そして結合した系の位相空間は個々の部分の位相空間の積空間

$$\Delta\Gamma=\Delta\Gamma_1\Delta\Gamma_2 \tag{5.5}$$

である．エントロピーの相加性はすぐに導かれる．

$$\begin{aligned}\sigma&=\log\,\Delta\Gamma=\log\,\Delta\Gamma_1\Delta\Gamma_2=\log\,\Delta\Gamma_1+\log\,\Delta\Gamma_2\\&=\sigma_1+\sigma_2\end{aligned} \tag{5.6}$$

エントロピー増加の法則を議論するために，第２の基本的な仮定をする．すなわち系の平衡状態は最も確からしい状態によって与えられるとする．この仮定からわれわれは平衡状態における系の物理量の平均値を系の最も確からしい状態における値で置き換えることができる．われわれが出会うすべての実際の物理の問題ではこの仮定は充分に満足されているように見える．直接に平均値が計算できる問題では，平均値は最も確からしい値と一致する．平均値を計算するのが数学的にむずかしくて不可能な場合にも，最も確からしい値の計算の補足として，量 A が集合で表わされるようなとき，その平均からの平均２乗偏差

$$\overline{(A-\bar{A})^2}$$

を計算できる場合がしばしばある．これによって上の仮定から生ずる誤差の上限を評価することができる．実験事実によればこの相対偏差は巨視的な大きさをもつ系ではほとんど常に無視しうるものである．ゆらぎについてはこの本の後の部分で取り扱うことにする．

平衡状態は最も確からしい状態であるとすると，平衡の性質をもつ位相空間の体積 $\Delta\Gamma$ は最大になるであろう．それゆえ孤立系のエントロピーは系が平衡状態にあるときに最大になることがわかる．

孤立系のエントロピーは増大するという一般的な傾向をどのようにして理解したらよいのだろうか？ ハミルトンの方程式は可逆的であり，過去と未来とを区別していないことを知っている．しかしたまたま系が低いエントロピーの状態にあったとすると，熱力学の経験からは系の発展する方向はそのエントロピーが増加し平衡の状態を特徴づける最大値をとるような向きであるということを知っている．そこで図5.2におけるように孤立系に対しエントロピーの時間変化を考えよう．エントロピーの概念は非平衡系に対してもある物理量 A を考慮すれば容易に拡大適用することができることに注意しよう．すなわち A の値がある一定の範囲内にあるような位相空間の体積 $\Delta\Gamma(A)$ を求めることができるとする．当然のこととして $\Delta\Gamma$ は $\Delta\Gamma(\bar{A})$ で最大になるが，A の他の値に対しても決められる．すると統計平衡に対する（5.2）の定義の拡張として非平衡状態のエントロピーを

$$\sigma=\log\,\Delta\Gamma(A) \tag{5.7}$$

のように定義できるのである.

普通Aは1つの粒子の座標のある関数を系の全粒子についてとった和で表わされる. この場合には $A=\bar{A}$ のときに (5.7) で与えられるσの値は平衡にある系のエントロピーとして以前に定義した値と一致する. これは上にのべた性質をもった量Aは位相空間のほとんどすべてで $\bar{A}$ に非常に近い値をとるからである. このことは後に実例で説明する (式(6.8) と (6.9) をみよ).

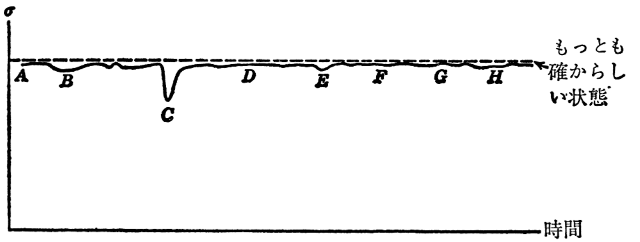


図 5.2　孤立系のエントロピーの時間変化

ところで, エントロピーが増加する傾向があるということは, 未来においてエントロピーが小さくなるような観測は決しておこらないという意味ではない. それが意味していることは未来における観測では平均として小さな値にならないであろうということである. それゆえたとえば図5.2で任意の時刻Bで観測したとすると, その後の時刻Cでの観測ではエントロピーが小さくなることがあるかもしれないが, 多数の観測 $C, D, E, F, \cdots$ の平均は $\sigma(B)$ を越えるだろうしまた $\sigma(C)$ よりも大きくなるだろう. そこでエントロピー増加の傾向は統計的な意味で解釈しなければならないことがわかる. すなわちもし偶然に非平衡な性質をもった系を取り上げるかまたはそのような系を故意に用意したとすると後の時刻での観測ではエントロピーが増加する方が可能性がある. 集合についていえば, 巨視的な物理量が平均から外れているような位相空間の領域に取り出した系があったとすると, 集合からでたらめに取り出した他の系は集合全体の平均に近い性質をもつ可能性が多い.

もっと先に進むに従ってエントロピーの統計的性質についてさらに詳しい洞察が得られるであろう. またこれと同等なエントロピーの定義を展開しよう. 次の節では非常に簡単な系についてエントロピーを定量的に調べることにする.

例題 5.1　N個の原子から成る完全気体の体積を, エネルギーを一定に保ちながら2倍にする. エントロピーの変化はどれだけか.

$$\frac{\Delta\Gamma_2}{\Delta\Gamma_1}=\frac{V_2{}^N}{V_1{}^N}=2^N \tag{5.8}$$

だから

$$\Delta\sigma=\log V_2^N-\log V_1^N=\log(V_2/V_1)^N=N\log 2 \tag{5.9}$$

原子はどこにいるかというわれわれの知識が減少するからエントロピーが増加するのである．つまり始めは各原子は体積 V_1 のどこかにあることを知っているが，後の場合では各原子はもっと大きな体積 $V_2=2V_1$ の中にあることしかわかっていない．

参考文献

M.W. Zemansky, Heat and thermodynamics, McGraw-Hill, New York, (1957)

E. Fermi, Thermodynamics, Prentice Hall, New York, (1937)

エントロピーについては

寺本英，エネルギーとエントロピー，化学モノグラフ 25，化学同人，(1973)

ファスト，市村浩訳，エントロピー，好学社，(1976)

6 確率分布とエントロピーについての簡単な例

N 個の独立な粒子から成る系を考える．各粒子は磁気モーメント μ をもち，外部磁場 H に平行か反平行かのいずれかの向きをとるとする．各粒子のエネルギーは磁気モーメントの方向にしたがって $E=\pm\mu H$ である．

磁場がないときの系の全磁気モーメント M の確率分布を計算しよう．もちろんこの条件では M の平均値が 0 になることがわかるが，ここでは図 5.1 に対応した確率分布 $w(M)$ に関心がある．磁場が 0 のときには各モーメントの成分は $\pm\mu$ を同じ割合でとる．$(N+n)/2$ 個のモーメントが正であり，$(N-n)/2$ 個のモーメントが負であるような配列の数を考える．$H=0$ についての問題は本質的には 1 次元で歩みの長さが同じ場合の**酔歩**の問題と同じである．

先ず粒子が与えられた特定の配列をとる（規格化された）確率は

$$(1/2)^N$$

になることがわかる．これはおのおのの粒子が指定された方向をとる確率は 1/2 であり，特定の配列にスピンの向きをならべた N 個の粒子があるためである．特定の**配列**というのは，例えば，粒子 A は上向き，粒子 B は上向き，粒子 C は下向き，…という意味である．しかしながら，粒子のうちの任意の $(N+n)/2$ 個が 1 つの方向を向き，残りの $(N-n)/2$ 個が反対方向を向くというような弱い要請を満たす配列には多くの異なった方法がある．

N 個のスピンが区別できるとしてそれを順序づける方法は $N!$ 通りある．最初のスピンを選び出す方法は N 通りであり，2 番目を選ぶ方法は $(N-1)$ 通り，…となりスピンを並べる方法は $N!$ 通りになる．

それらの $N!$ 通りの方法のうちの多くの配列はスピンを $(N+n)/2$ 個と $(N-n)/2$ 個の集団に分けたときに異なった区別できる配列にはならない．$(N+n)/2$ 個のスピン内だけで入れ換えても新しい配列にならない．このような入れ換えは $[(N+n)/2]!$ 通りある．

同様に $(N-n)/2$ 個の粒子内での入れ換えの方法 $[(N-n)/2]!$ 通りも新しい配列を与えない．このように全モーメントが $M=n\mu$ となる独立な配列または順列の全数 $W(n)$ は

$$W(n)=\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+n)\right]!\left[\frac{1}{2}(N-n)\right]!} \tag{6.1}$$

となり，全モーメント $M=n\mu$ となる**確率** $w(M)$ は (6.1) に特定の順列をとる確率 $(1/2)^N$ を掛ければ得られる．

$$w(M)=w(n\mu)=\left(\frac{1}{2}\right)^N\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+n)\right]!\left[\frac{1}{2}(N-n)\right]!} \tag{6.2}$$

大きな数の階乗に対してはスターリング (Stirling) の近似を用いることが出来る．

$$x!\cong(2\pi x)^{1/2}x^xe^{-x} \tag{6.3}$$

$$\log x!\cong\frac{1}{2}\log 2\pi x+x\log x-x \tag{6.4}$$

$$=\frac{1}{2}\log 2\pi+\left(x+\frac{1}{2}\right)\log x-x$$

それゆえ (6.2) は，両辺の対数をとり (6.4) を用いれば，

$$\log w(M)\cong -N\log 2-\frac{1}{2}\log 2\pi+\left(N+\frac{1}{2}\right)\log N-\frac{1}{2}(N+n+1)$$

$$\times\log\left[\frac{N}{2}\left(1+\frac{n}{N}\right)\right]-\frac{1}{2}(N-n+1)\log\left[\frac{N}{2}\left(1-\frac{n}{N}\right)\right] \tag{6.5}$$

になる．$n\ll N$ に対して級数展開すると

$$\log\left(1\pm\frac{n}{N}\right)=\pm\frac{n}{N}-\frac{n^2}{2N^2}+\cdots \tag{6.6}$$

そこで

$$\log w(M)\cong -\frac{1}{2}\log 2\pi-N\log 2+\left(N+\frac{1}{2}\right)\log N-\frac{1}{2}(N+n+1)$$

$$\times\left[\log N-\log 2+\frac{n}{N}-\frac{n^2}{2N^2}\right]-\frac{1}{2}(N-n+1)\left[\log N-\log 2-\frac{n}{N}-\frac{n^2}{2N^2}\right]$$

各項をまとめると

$$\log w(M)\cong -\frac{1}{2}\log N+\log 2-\frac{1}{2}\log 2\pi-\frac{n^2}{2N} \tag{6.7}$$

$$=-\frac{1}{2}\log\left(\frac{\pi N}{2}\right)-\frac{n^2}{2N}$$

そこで

$$w(M)\cong\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2}e^{-n^2/2N} \tag{6.8}$$

が得られる．この結果から磁化は値が 0 のまわりにガウス分布することがわかる．それゆえ磁場のない場合には磁化の平均値は 0 になる．確率分布はこの点で最大になり，最も確からしい値は平均値と一致する．分布の幅は $\sim N^{1/2}$ となる．n の両端の値の差 $2N$ に対す

る分布の相対的な幅は $\sim 1/N^{1/2}$ であって，この意味で粒子の数が増すにつれて分布はより鋭くなる．

磁気モーメントのおのおのの独立な配列は位相空間では等しい体積に対応するというもっともらしい仮定をすればエントロピーが計算できる．この仮定については後に詳しく議論する．おのおのの配列に対し位相空間の体積を1としてよい．このような選択は量子統計力学における場合と同じである．モーメントが0 ($n=0$) の状態は，(6.1) にしたがって

$$W(0)=\frac{N!}{\left[\left(\frac{1}{2}N\right)!\right]^2} \tag{6.9}$$

通りである．この状態のエントロピーは，スターリングの近似 (6.4) を使えば

$$\begin{aligned}\sigma=\log W(0)&\cong N\log N-N\\&\quad-2\left(\frac{1}{2}N\log\frac{1}{2}N-\frac{1}{2}N\right)-\frac{1}{2}\log(\pi N/2)\\&\cong N\log 2-\frac{1}{2}\log(\pi N/2)\end{aligned} \tag{6.10}$$

ここでエントロピーは系の独立な配列の数の対数で与えられるという統計的性質によっている．

興味があることは磁場が0の時，系の最も確からしい状態のエントロピーが (6.10) であるという結果は，Nが非常に大きい場合には，すべての可能な配列に対するエントロピーとたいして変らないということである．全磁気モーメントの値は何であってもよいとしてすべての配列を数えると，2^N 個の可能なものがある．このエントロピーは

$$\sigma=\log 2^N=N\log 2 \tag{6.11}$$

となり，$\log N$ が N に比して無視されるような近似では (6.10) に一致する．この例から明らかなように，エントロピーを計算しようとする場合には到達可能な位相空間の全体が系の最も確からしい状態の性質をもっていると仮定しても重要な誤差を生じないことがわかる．このように粒子数が大きいときには，最も確からしい状態の近くでは，エントロピーは系の状態の正確な定義にはあまり敏感ではない．このような鈍感さを示す他の例としては後に理想気体を議論するところでのべよう．

この節で扱った問題は確率論で有名な酔歩の問題の最も簡単なものと同じである．われわれの問題は歩みの長さが同じで各歩みは右または左にランダムに取った時のN回の歩みに対する1次元の酔歩の問題と等価である．この問題は初めと終りの歩みの間の正味の距離 n の分布を決めることである．酔歩の問題についての詳細な議論は S. Chandrasekhar, Revs. Mod. Phys. **15**, 1 (1943) に与えられている．

問題 6.1　$w(n)$ が (6.2) で定義されるときに

$$\sum_{n=-N}^{N} w(n)=1$$

を示せ．この式の和はNが偶数か奇数かによって偶数または奇数の n についてとる．

【ヒント】$w(n)$ を２項係数を用いて表わし，$\sum w(n)=\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)^N=1$ となることを用いよ．

問題 6.2　n の２乗平均がNになることを示せ．これを示すには

$$\overline{n^2}=\sum_{-N}^{N} n^2 w(n)$$

を計算する．ここで和はNが偶数か奇数かによって偶数または奇数のnについてとられる．和を積分で置き換えれば，(6.8) を用いて

$$\overline{n^2}=\frac{1}{2}\int n^2 w(n)dn=N$$

この問題の答は別の方法で簡単に得られる．それは

$$\overline{n^2}=\overline{(\pm1\pm1\pm1\cdots N\text{項迄})^2}=\overline{N} \tag{6.12}$$

を計算すればよい．異なった項の積の平均 $\overline{(\pm1)(\pm1)}$ は０になるが，１つの項の２乗の平均は１になるからである．$\overline{(\pm1)^2}=1$.

問題 6.3　磁場があるときはエネルギーは $E=-n\mu H$ である．のちにわかるようにヘルムホルツの自由エネルギー F は k をボルツマン定数，T を絶対温度とすると $E-kT\sigma$ で与えられる．非平衡状態の系のエントロピーの自然な定義は $\log W(n)$ である．ただし $W(n)$ は (6.1) で与えられる．$n\ll N$ に対して

$$F(n)\cong -n\mu H+\frac{n^2kT}{2N}+\text{定数}$$

であり，これは n が

$$\frac{n}{N}\cong\frac{\mu H}{kT}$$

のとき最小になることを示せ．

問題 6.4　$\overline{n^4}$ の値を求めよ．

7　平衡の条件

統計平衡の条件は，孤立系の最も確からしい状態で与えられることを仮定した．それゆえ孤立系が平衡状態にあるときにはエントロピーが最大であるということも出来る．平衡にある系の σ の値は系のエネルギー $U(\equiv\bar{E})$，系の各分子種 i の分子数 N_i，および体積，歪み，磁化のような外部変数 x_ν に依存する．言い換えれば

$$\sigma=\sigma(U,x_\nu,N_i)$$

である．図 7.1 のように，相互に連結された２つの部分系から成る系の平衡の条件を考える．最初に部分系は固定した断熱的で物質の通らない障壁で互いに分けられているとする．

A 熱平衡

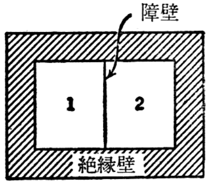


図 7.1 指定された性質をもつ障壁で分けられた2つの部分系1と2

障壁が（ある瞬間から）エネルギーを伝達することが許され，他の抑制は事実上残っていると仮定する．2つの部分系1と2の状態が変らなければ，2つの系は**熱平衡**にあるという．熱平衡では全体の系のエントロピーは極大でなければならないから，1つの部分系から他方へエネルギーがわずかに移動しても変化はない．エントロピーの相加性から

$$\sigma=\sigma_1+\sigma_2 \tag{7.1}$$

とかけるから熱平衡では

$$\delta\sigma=\delta\sigma_1+\delta\sigma_2=0 \tag{7.2}$$

または

$$\delta\sigma=\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)\delta U_1+\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\delta U_2=0 \tag{7.3}$$

である．全体の系は熱的に絶縁されているのでミクロカノニカル集合のエネルギーは一定であるから

$$\delta U=\delta U_1+\delta U_2=0 \tag{7.4}$$

したがって

$$\delta\sigma=\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)-\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\right]\delta U_1=0 \tag{7.5}$$

δU_1 は任意の変量であるから，熱平衡では

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}=\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2} \tag{7.6}$$

でなければならない．量 τ を

$$\frac{1}{\tau}=\frac{\partial\sigma}{\partial U} \tag{7.7}$$

で定義すると，熱平衡では

$$\tau_1=\tau_2 \tag{7.8}$$

ここで τ は**温度**であって，後に示すように，絶対温度 T と

$$\tau=kT \tag{7.9}$$

という関係がある．ここで k はボルツマン定数，1.380×10^{-16} erg/K である．この本では便宜上 kT を τ で表わす．エネルギーは温度の自然単位である．

2つの部分系が始めは熱平衡になく，$\tau_2>\tau_1$ と仮定しよう．系を熱接触させるとエントロピーは増加する．これは一般に抑制を取り除くと系が取り得る位相空間の体積が増すことによる．このように熱接触させた後では

$$\delta\sigma>0$$

あるいは，(7.3) と (7.4) から

$$\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)-\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\right]\delta U_1>0 \tag{7.10}$$

そして

$$\left[\frac{1}{\tau_1}-\frac{1}{\tau_2}\right]\delta U_1>0 \tag{7.11}$$

$\tau_2>\tau_1$ と仮定したので

$$\left[\frac{1}{\tau_1}-\frac{1}{\tau_2}\right]>0$$

(7.11) から $\delta U_1>0$ になることがわかる．これはエネルギーが τ の高い系から τ の低い系に移動することを述べている．これから τ が事実温度のように定性的に振舞う量であることがわかる．ここまで示してきたことは τ が絶体温度の一様な単調増加関数であるということである．τ が kT であるという証明は8節で示す．

例として，先に磁場中の磁気モーメントを取り扱った問題を考えよう．(6.8) と問題6.3から，$n\ll N$ に対して，エントロピーが分布数のずれ n に依存する様子は

$$\sigma(n)\cong\text{定数}-(n^2/2N) \tag{7.12}$$

である．

$U=-n\mu H$ であるから

$$\sigma\cong\text{定数}-U^2/(2N\mu^2H^2) \tag{7.13}$$

(7.7) から

$$\frac{1}{\tau}=\frac{\partial\sigma}{\partial U}\cong-U/(N\mu^2H^2)=n/N\mu H \tag{7.14}$$

ここで $U=-n\mu H$ を用いた．これから

$$\frac{n}{N}\cong\frac{\mu H}{\tau} \tag{7.15}$$

これは $\tau=kT$ とおけば問題6.3の結果と一致する．

B 力学的平衡

今度は壁は動くことができ，またエネルギーも通すが，粒子は通さないと仮定する．2つの系の体積 V_1, V_2 はエントロピーを最大にするように変わる．力学的平衡では

$$\delta\sigma=\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)\delta V_1+\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)\delta V_2+\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)\delta U_1+\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\delta U_2=0$$

熱平衡が達せられた後では右辺の後の2つの項は加えると0になるので

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)\delta V_1+\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)\delta V_2=0 \tag{7.16}$$

全体積 $V=V_1+V_2$ は一定であるから

$$\delta V=\delta V_1+\delta V_2=0 \tag{7.17}$$

そこで

$$\delta\sigma=\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)-\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)\right]\delta V_1=0 \tag{7.18}$$

δV_1 は任意の変量であるから，力学平衡では

$$\frac{\partial \sigma_1}{\partial V_1}=\frac{\partial \sigma_2}{\partial V_2} \tag{7.19}$$

でなければならない．量 Π を

$$\frac{\Pi}{\tau}=\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U,N} \tag{7.20}$$

で定義すれば，熱平衡にある系が力学的平衡になる条件は

$$\Pi_1=\Pi_2 \tag{7.21}$$

である．それゆえ Π が本質的に普通の圧力 p の性質をもっていることがわかる．圧力そのものであることは8節で証明する．

熱平衡にある2つの部分系が始め力学的平衡になく，$\Pi_1>\Pi_2$ であると仮定する．そのときには系は $\delta\sigma>0$，または (7.18) から

$$\frac{1}{\tau}[\Pi_1-\Pi_2]\delta V_1>0 \tag{7.22}$$

となるように発展する．これから δV_1 が正であることがわかる．高い圧力にある系は体積が膨張する．

理想気体では Π が事実通常の圧力であることを示すのはきわめて容易である．理想気体ではエネルギーは体積に依存しないので，エントロピーのうち体積を含む項は別に書くことができ，N 個の原子では

$$\log V^N=N\log V$$

となる．これから

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U,N}=\frac{N}{V}=\frac{\Pi}{\tau} \tag{7.23}$$

であって，

$$\Pi V=N\tau \tag{7.24}$$

しかるに理想気体の法則は

$$pV=NkT \tag{7.25}$$

であるから，1つの対応のつけ方は

$$\Pi=p \tag{7.26}$$

と

$$\tau=kT \tag{7.27}$$

である．もっと詳細な議論は次の8節で与えられる．

一般に座標 x_ν に対する一般化力 X_ν を方程式

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_\nu}=\frac{X_\nu}{\tau} \tag{7.28}$$

で定義する．

例として，x 軸上に沿って延びた長さ μ の N 個のつなぎからなる鎖の長さの問題を考

えよう．ここで各つなぎが $\pm x$ 方向に向く確率は等しいとする．これは初等的な酔歩の問題でゴムの弾性の理論に直接の関連がある．ゴム弾性の統計理論の詳しい議論はテル・ハールの本の第15章に記されている．最初と最後のつなぎの間の距離が L になる確率は，ある方向を向いたつなぎの数は他の方向に向いたものより n だけ余分にあるとすると，$L=n\mu$ であり，(6.2) と (6.8) で与えられる．

$$w(L)\cong(2/\pi N)^{1/2}e^{-n^2/2N}$$

したがってエントロピーは

$$\begin{aligned}\sigma(L)&=\text{定数}-(n^2/2N)\\&=\text{定数}-(L^2/2N\mu^2)\end{aligned}\tag{7.29}$$

これから温度 τ で熱平衡にあるとすると L の長さに保つのに必要な力 K は

$$\frac{\partial\sigma}{\partial L}=-\frac{L}{N\mu^2}=\frac{K}{\tau}\tag{7.30}$$

鎖の状態方程式は

$$\frac{n}{N}=\frac{L}{L_0}=\frac{(-K)}{\tau}\mu\tag{7.31}$$

ただし $L_0=N\mu$ とする．この結果を問題6.3の解答と比較すると，$-K$ が磁場 H の役割をしていることがわかる．

エントロピーを増すためには鎖は（熱平衡では）短くなろうとし，力は低温では弱くなる．理想気体の挙動と類似しているのがわかる．

C　粒子の平衡

いま壁を通って i 番目の成分の分子が拡散できると仮定すると

$$\delta N_{i1}=-\delta N_{i2}\tag{7.32}$$

平衡では

$$\delta\sigma=\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_{i1}}\right)-\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_{i2}}\right)\right]\delta N_{i1}=0\tag{7.33}$$

あるいは

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_{i1}}=\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_{i2}}\tag{7.34}$$

μ_i という量を

$$-\frac{\mu_i}{\tau}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_i}\right)_{U,V}\tag{7.35}$$

によって定義する．μ_i は成分 i の化学ポテンシャルと呼ばれる．一定の温度で平衡にあるとすると

$$\mu_{i1}=\mu_{i2}\tag{7.36}$$

問題 7.1　系が平衡に近づくときには，粒子は高い値の μ から低い値の μ の場所へ移動しようとすることを示せ．

8　統計力学と熱力学の量の関連

すでにのべたように平衡にある系では $\sigma=\sigma(U, x_\nu, N_i)$ である．ここで U はエネルギー，x_ν は系を記述する外部変数の組，N_i はその中にあるいろいろな成分の分子の数を表わす．いま系がつねに平衡に保たれるように可逆的に状態をわずか変化させたとすると

$$d\sigma=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)dU+\sum_\nu\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_\nu}\right)dx_\nu+\sum_i\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_i}\right)dN_i$$

$$=\frac{dU}{\tau}+\frac{1}{\tau}\sum_\nu X_\nu dx_\nu-\frac{1}{\tau}\sum \mu_i dN_i$$

これを

$$dU=\tau d\sigma-\sum X_\nu dx_\nu+\sum \mu_i dN_i \tag{8.1}$$

のように書くことができる．

まず簡単な例として粒子数が一定で体積だけが外部変数の場合を考える．

$$dN_i=0 \quad x_\nu\equiv V \quad X_\nu\equiv \Pi$$

この場合には (8.1) から

$$dU=\tau d\sigma-\Pi dV \tag{8.2}$$

内部エネルギーの変化は2つの部分から成ることがわかる．$\tau d\sigma$ の項は外部変数が一定に保たれたときの内部エネルギーの変化を表わしている．これは熱にほかならない．

それゆえ

$$DQ=\tau d\sigma \tag{8.3}$$

は可逆過程で系に加えられる熱量である．DQ は完全微分でない，すなわち，Q は状態関数ではないので d の代りに記号 D を用いている．$-\Pi dV$ の項は外部変数の変化によって生じる内部エネルギーの変化である；これは力学的な仕事を意味しており

$$DW=-\Pi dV \tag{8.4}$$

は体積変化 dV によって系になされる仕事である．初等力学によればこのときになされる仕事は $-pdV$ で与えられるはずである．それゆえ

$$\Pi\equiv p \tag{8.5}$$

ここで p は圧力である．(8.1) は方程式

$$dU=DQ+DW \tag{8.6}$$

に等しいことがわかる．これは**熱力学の第1法則**である．

$dS=DQ/T$ が可逆過程においては完全微分であるということは**熱力学の第2法則**である．すなわち，DQ/T は状態関数の微分であり系の状態で完全に決められる．いま (8.3) から σ が状態関数なので

$$d\sigma=DQ/\tau \tag{8.7}$$

が完全微分であることを知る．$1/T$ と $1/\tau$ はともに DQ の積分因子であることに注意する．

DQ に対するすべての積分因子は比例定数が違うだけであることは熱力学の結果から良く知られている†．熱力学ではエントロピーは

$$dS=DQ/T \tag{8.8}$$

で与えられる．ここで T は絶対温度である．それゆえ dS と $d\sigma$ は互いに比例しなければならない．実験の結果によれば

$$\tau=kT \tag{8.9}$$

で表わされる．ここで $k=1.3805\times10^{-16}$ erg/K はボルツマン定数と呼ばれる．この関係(8.9)は $\partial\sigma/\partial U$ が計算できるような特定の問題を考えることによっても導かれる．特に7節で示したように理想気体についてはただちにこの関係が導かれる．(8.9)が与えられたとするとふつうの熱力学のエントロピー S と統計力学で使うために定義したエントロピー σ との間には

$$S=k\sigma \tag{8.10}$$

の関係がある．ここまでやってきたことは U を σ と V の関数として与えることであった．すると他の量は U から得られる．

$$dU=\tau d\sigma-pdV=\left(\frac{\partial U}{\partial\sigma}\right)_V d\sigma+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma dV \tag{8.11}$$

これから

$$\tau=\left(\frac{\partial U}{\partial\sigma}\right)_V \tag{8.12}$$

$$-p=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \tag{8.13}$$

しかし，σ, V を独立変数にとることは非常に不便なことが多い．多くの場合，たとえば，τ, p あるいは τ, V を用いる方が便利である．このために**熱力学ポテンシャル**と呼ばれる

---

†[訳注]　$1/T$ は DQ の積分因子であって(8.8)の関係がある．したがって S の任意の関数を $g(S)$ とし，その不定積分を $G(S)$ とすると，

$$dG(S)=g(S)dS=\frac{g(S)}{T}DQ$$

となるから，g/T も DQ の積分因子である．つまり DQ に $1/T$ 以外の積分因子があるとするとその比は S の関数である．それゆえ G を σ ととると，σ は S の関数である．一方熱力学的エントロピー S は相加性があって示量変数であり，また(5.6)に示されているように σ も相加性があって示量変数でなければならない．σ と S の相加性から，系1と系2の結合系では

$$S=S_1+S_2 \qquad \sigma(S)=\sigma_1(S_1)+\sigma_2(S_2)$$

であるから

$$\frac{\partial\sigma}{\partial S}=\frac{\partial\sigma_1}{\partial S_1}=\frac{\partial\sigma_2}{\partial S_2}$$

このことは $\partial\sigma/\partial S$ は系によらない普遍定数であることを示している．これがボルツマン定数 k の逆数であって，

$$\tau=kT$$

となり，2つの積分因子は比例し，その比例係数はボルツマン因子である．

補助的な関数 F, H, G を新たに導入する．

ヘルムホルツ (Helmholtz) **の自由エネルギー** $\boldsymbol{F}$　$F(V,\tau)$ は

$$F\equiv U-\tau\sigma=U-\sigma\left(\frac{\partial U}{\partial\sigma}\right)_V \tag{8.14}$$

と定義される．そこで

$$\begin{aligned}dF&=dU-\tau d\sigma-\sigma d\tau=-pdV-\sigma d\tau\\&=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau dV+\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_V d\tau\end{aligned} \tag{8.15}$$

上の式では $dU=\tau d\sigma-pdV$ の関係を用いた．(8.15) から

$$-p=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau \tag{8.16}$$

$$-\sigma=\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_V \tag{8.17}$$

それゆえ V,τ が独立変数ならば F を用いるのが自然である．これから p,σ はすぐに計算される．

エンタルピー $\boldsymbol{H}$　$H(\sigma,p)$ は

$$H\equiv U+pV=U-V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \tag{8.18}$$

と定義される．そこで

$$\begin{aligned}dH&=dU+pdV+Vdp=\tau d\sigma+Vdp\\&=\left(\frac{\partial H}{\partial\sigma}\right)_p d\sigma+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\sigma dp\end{aligned} \tag{8.19}$$

これから

$$\tau=(\partial H/\partial\sigma)_p \tag{8.20}$$

$$V=(\partial H/\partial p)_\sigma \tag{8.21}$$

ギブズ (Gibbs) **の自由エネルギー** $\boldsymbol{G}$　$G(\tau,p)$ は

$$G\equiv U-\tau\sigma+pV=U-\sigma\left(\frac{\partial U}{\partial\sigma}\right)_V-V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \tag{8.22}$$

と定義される．そこで

$$\begin{aligned}dG&=dU-\tau d\sigma-\sigma d\tau+pdV+Vdp=-\sigma d\tau+Vdp\\&=\left(\frac{\partial G}{\partial\tau}\right)_p d\tau+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_\tau dp\end{aligned} \tag{8.23}$$

これから

$$-\sigma=(\partial G/\partial\tau)_p \tag{8.24}$$

$$V=(\partial G/\partial p)_\tau \tag{8.25}$$

ある物体のヘルムホルツの自由エネルギーの性質は等温可逆過程で系になされた仕事がヘルムホルツの自由エネルギーの変化になるということである．これは次のように容易に

に示される．可逆過程では

$$DW = dU - DQ = dU - \tau d\sigma = d(U - \tau\sigma)_\tau = dF_\tau \tag{8.26}$$

$-dF$ は一定温度での変化で系がなしうる最大の仕事であることに注意する．

問題 8.1 ヘルムホルツの自由エネルギーは等温等体積の系では極小に向かうことを示せ．

問題 8.2 ギブズの自由エネルギーは等温等圧の系では極小に向かうことを示せ．

問題 8.3 (a) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = \tau\left(\dfrac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V - p$ を示せ．

(b) $U = Vu(\tau)$，$p = \dfrac{1}{3}u$ とすれば $u = C\tau^4$ がこの方程式の解になることを示せ．ここで C は積分定数である．この結果は黒体輻射の理論におけるステファン-ボルツマン (Stefan-Boltzmann) の法則として知られるものである．

9 ミクロカノニカル集合を用いる理想気体のエントロピーの計算

この節の目的は次の点である．

(a) ミクロカノニカル集合の手段を用いて理想気体のエントロピーを計算することができる．

(b) この結果は集合の定義に用いられる δU の幅には余り影響されない．

(c) エントロピーに対する $\sigma = \log \Delta\Gamma$ の定義を単純に用いるとこの問題では不合理な結果になる．同じ粒子の区別できないことを考慮してエントロピーの定義を修正しなければならない．

体積 V の中に閉じ込めた N 個の互いに相互作用のない質量 M の質点粒子において全エネルギーが U で δU の幅にあるようなミクロカノニカル集合では

$$\begin{aligned}\Delta\Gamma &= \int dq_1 \cdots dq_{3N} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= V^N \int dp_1 \cdots dp_{3N}\end{aligned} \tag{9.1}$$

を計算しなければならない．ここで運動量空間の積分は集合の作り方から

$$U - \delta U \leqq \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leqq U \tag{9.2}$$

の拘束にしたがって計算する．運動量空間で取り得る体積は半径 $(2MU)^{1/2}$ の球の上の厚さが $\delta U(M/2U)^{1/2}$ の殻になる．結果が用いられた δU の値に敏感だとすると，δU の値を決めるのは困難である．幸いなことに粒子数の大きな系では $\log \Delta\Gamma$ の値は δU には敏感でないことが証明できるので δU を 0 から U の全範囲に置き換えることさえできる．

証明は次のようである．半径 R の ν 次元の球の体積を

$$V(R)=CR^{\nu} \tag{9.3}$$

で表わす．この球の表面の厚さ s の殻の体積は

$$\begin{aligned} V_s &= V(R)-V(R-s)=C[R^{\nu}-(R-s)^{\nu}] \\ &= CR^{\nu}\left[1-\left(1-\frac{s}{R}\right)^{\nu}\right] \end{aligned} \tag{9.4}$$

または指数関数の定義から

$$V_s \cong CR^{\nu}[1-e^{-s\nu/R}] \tag{9.5}$$

ゆえに ν が $s\nu\gg R$ を満たす程充分に大きければ V_s は実質的には球の全部の体積 $V(R)$ である．巨視的な系におけるように $\nu\sim10^{23}$ とすれば，$s\gg R/10^{23}$ の要請は満足されていてミクロカノニカル集合のエネルギーをきめるときに何らの実際上の不正確さもおこらない．

このときには (9.2) の拘束条件をゆるめて

$$0\leqq\frac{1}{2M}\sum_{i=1}^{3N}p_i^2\leqq U \tag{9.6}$$

で置き換えることができる．これは適当な（余り薄くない）殻に対しては殻の体積は球の全体積に本質上等しくなるからである．つまり半径 $R=(2MU)^{1/2}$ の $3N$ 次元の球の体積を求めればよい．この球の体積 Ω は次のようにして計算できる．積分

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \int_{-\infty}^{\infty}\exp[-(x_1^2+x_2^2+\cdots+x_{\nu}^2)]\,dx_1dx_2\cdots dx_{\nu} \\ &= \left\{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}dx\right\}^{\nu}=\pi^{\nu/2} \end{aligned} \tag{9.7}$$

を考える．これはまた

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \int_0^{\infty}e^{-r^2}r^{\nu-1}S_{\nu}dr=\frac{1}{2}S_{\nu}\int_0^{\infty}e^{-t}t^{(\nu-2)/2}dt \\ &= \frac{1}{2}S_{\nu}\left(\frac{\nu}{2}-1\right)! \end{aligned} \tag{9.8}$$

と表わすことができる．ここで $r^{\nu-1}S_{\nu}$ は ν 次元の球の表面積とする．この2つの結果 (9.7) と (9.8) を比較すれば

$$S_{\nu}=\frac{2\pi^{\nu/2}}{\left(\dfrac{\nu}{2}-1\right)!} \tag{9.9}$$

そこで球の体積は

$$\Omega=\int_0^R S_{\nu}R^{\nu-1}dR=\frac{\pi^{\nu/2}}{(\nu/2)!}R^{\nu} \tag{9.10}$$

である．

従って充分な精度をもって

$$\Delta\Gamma=V^N\Omega \tag{9.11}$$

になる．階乗を計算するのにスターリングの近似を用いれば

$$\sigma=\log \Delta\Gamma=N \log[V\pi^{3/2}(2MU)^{3/2}]-\frac{3N}{2}\log\frac{3N}{2}+\frac{3N}{2} \tag{9.12}$$

ここでは Ω の式で $\nu=3N$, $R=(2MU)^{1/2}$ とおいた．N に比較して小さいので $\log N$ の項を省いた．この近似は N が大きいときには正しいものである．

相加性を調べることができるように書き換えると

$$\sigma=N \log [V(4\pi M/3)^{3/2}(U/N)^{3/2}]+\frac{3N}{2} \tag{9.13}$$

となるが，この式は体積 V が対数の変数として入っているので相加的ではない．それゆえ系を 2 つの部分にわけて全エントロピーを $\sigma_1+\sigma_2$ の和で表わすことができない．次節でどこに誤りがあるかがわかるだろう．つまり N 個の粒子が同種であると位相空間で同種の粒子を交換しただけしか異ならないような状態を異なった状態として数えてはいけないのである．この誤りによって古典状態では $N!$ 倍だけ位相空間の体積を余分に計算していることになる．このことを考慮に入れると，自然対数の底を e として

$$\sigma=\log (\Delta\Gamma/N!)=N \log [(V/N)(4\pi M/3)^{3/2}(U/N)^{3/2}e]+\frac{3}{2}N \tag{9.14}$$

が得られる．この式は粒子当りの体積と粒子当りのエネルギーだけが対数の変数に含まれているので実際に相加性をもっている．この式を完全にするためには位相空間における体積の単位として h^{3N} を導入しさえすればよい．すると

$$\sigma=\log (\Delta\Gamma/N!h^{3N})=N \log\left[\frac{(2M)^{3/2}\pi^{3/2}e(V/N)(U/N)^{3/2}}{\left(\frac{3}{2}\right)^{3/2}h^3}\right]+\frac{3}{2}N \tag{9.15}$$

となる．h はプランクの定数である．

(7.7) から

$$1/\tau=(\partial\sigma/\partial U)_{V,N}=\frac{\partial}{\partial U}(3N/2)\log U=3N/2U \tag{9.16}$$

であるから

$$U=3N\tau/2=3NkT/2 \tag{9.17}$$

となり理想気体の内部エネルギーに対する初等的な結果と一致する．(9.17) は τ と T との関連を定めるものと考えてもよい．さらに

$$p/\tau=(\partial\sigma/\partial V)_{N,U}=\frac{\partial}{\partial V}N\log V=N/V \tag{9.18}$$

よって

$$pV=N\tau=NkT \tag{9.19}$$

(9.15) と $S=k\sigma$ であることを用いれば理想気体のエントロピーについて，よく知られるザッカー-テトロード (Sackur-Tetrode) の公式が得られる．

$$S=Nk \log[(V/N)e(2\pi MkT/h^2)^{3/2}]+3Nk/2 \tag{9.20}$$

この結果は全角運動量が 0 の原子からなる単原子気体について正しい．もし原子がスピン

I をもっているならば，(9.20) の式に，10節で導かれるように，スピンのエントロピーからの寄与 $Nk\log(2I+1)$ を加えねばならない．

$(2\pi MkT)^{1/2}$ は1つの分子の平均の熱運動量としての性質をもつことに注意する．分子に対する**熱的ドゥ・ブローイー波長**を

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi MkT)^{1/2}} \tag{9.21}$$

で定義する．すると

$$S = Nk\log\,[e(V/N)/\lambda^3] + 3Nk/2 \tag{9.22}$$

であり，この式はエントロピーがドゥ・ブローイー波長の体積 λ^3 と粒子当りの体積との比で本質的に決まることを示している．

理想気体の化学ポテンシャルは (9.15) から求められる．

$$-\mu/\tau = (\partial\sigma/\partial N)_{U,V} = \log\,[e(V/N)/\lambda^3] - 1 \tag{9.23}$$

あるいは

$$\mu = \tau\log\,(N\lambda^3/V) \tag{9.24}$$

(9.24) は

$$\mu = \tau\log p + f(\tau) \tag{9.25}$$

と書いてもよい．ここで p は圧力，$f(\tau)$ は温度だけの関数である．

10 量子力学的考察

これまで用いてきた古典力学での記述のいくつかを量子力学の表現に写し直すことを考える．

A．ハミルトニアン形式で表わした古典的な運動方程式は

$$-\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q} = \frac{dp}{dt} \qquad \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p} = \frac{dq}{dt} \tag{10.1}$$

である．量力子学におけるシュレーディンガー表示ではこの式の代りに

$$\mathcal{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{10.2}$$

を取り扱わなければならない．ここでは $\mathcal{H}$ はハミルトニアン演算子で Ψ は状態関数，$\hbar = h/2\pi$ である．

B．位相空間でのすべての取り得る領域は等しい先験的確率をもっているとした古典的仮定は，量子統計力学ではすべての取り得る状態は先験的確率が等しくそして位相がランダムであるという記述に置き換える†．

C．表示 $\int A(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})d\Gamma$ の古典的な積分はすべての固有状態 i についての和 $\sum_i A_i$ に置き

† 位相がランダムであるという仮定の意義は後に23節で密度行列に関連して議論する．先験的確率が等しいという仮定はボルツマンの H 定理と関連して36節で議論する．

換える．後に出会う特に重要な積分はカノニカル集合に対する**分配関数**である．

$$Z=\int e^{-E(p,q)/\tau}d\Gamma$$

量子統計力学ではカノニカル集合の分配関数は

$$Z=\sum_i e^{-E_i/\tau} \tag{10.3}$$

である．

D. 古典統計力学におけるエントロピーは系が取り得る位相空間の体積の対数で決められた．量子統計力学では

$$\sigma=\log \hat{N} \tag{10.4}$$

で定義する．$\hat{N}$ は系の取り得る量子状態の数である．このように定義されたエントロピーはすべての必要な性質をもっている．$\hat{N}=1$，すなわち系がある1つの量子状態にあることがわかるならばエントロピーは0になる．この定義はトルマンによるものである．すなわち“エントロピーの0点を合理的にかつ実際に正しく，一貫した方法できめるには系が1つの純粋な量子状態にあることがわかっているときにその系のエントロピーを0にとるとするのが最も容易である”．これは熱力学の第3法則の記述とみなされる．

次にわれわれは古典的な解と量子的な解が非常によく似ている問題を取り上げて量子論のエントロピーの定義 (10.4) と定量的に一致するように古典系に対するエントロピーの絶対的な定義を探そうと思う．先ず1つの量子状態に対応する位相空間の体積は N 個の粒子系については h^{3N} であることを示そう．$3N$ の自由度のおのおのに対して不確定性原理

$$\Delta p_i \Delta q_i \approx h \tag{10.5}$$

が成り立つことは上にのべた結果を暗示している．

古典量子論では

$$\oint p\,dq=nh \tag{10.6}$$

これから1次元の問題で軌道のえがく面積は h の整数倍になることがわかる．長さ L の線分の上を動いている自由粒子の様子が下の図10.1に示してある．各量子状態に対する

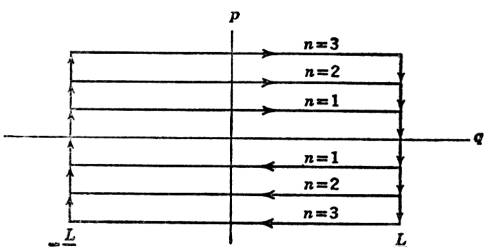


図 10.1 古典量子論における一次元の自由粒子の量子化

体積は h である．3次元で N 個の粒子については位相空間の体積は h^{3N} になるであろう．これが $\Delta\Gamma$ の測定の自然単位である．

1つの自由粒子を量子力学によって考えよう．波動方程式は

$$\mathcal{H}\Psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}=E\Psi \tag{10.7}$$

$\Psi\sim e^{ikx}$ の形の解を求めるとこの様な解に対する要求は

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}k^2 \tag{10.8}$$

である．ここで $k=2\pi/\lambda$ は波動ベクトルといわれる．ドゥ・ブローイーの関係 $\lambda=h/p$ は $p=k\hbar$ のように表わされるから古典力学におけるように $E=p^2/2m$ になる．

今度は長さ L の線の上の粒子を波動関数が L で周期的であるという要求によって量子化する．すなわち

$$\Psi(x+L)=\Psi(x) \tag{10.9}$$

これは

$$k(x+L)=kx+2\pi n$$

ここで n は整数である．または，

$$k=(2\pi/L)n \qquad (n=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots) \tag{10.10}$$

を意味している．1つの状態に対する位相空間の対応する体積は

$$\delta\Gamma=L\Delta p=L\hbar\Delta k=h \tag{10.11}$$

これが先に用いた結果である．ここでは周期的な境界条件を用いて量子化を行なったが，Ψ が $x=0$, L で0になることを要求してもよい．許される解は正弦波になる．1つの状態に対する位相空間の体積は変らない．(10.11) の結果は古典量子論の量子化条件

$$\oint pdq=nh \tag{10.12}$$

を考えることによってもある程度一般的に理解することができる．これは先に記したように共役座標 p, q に対する位相空間の体積は h の体積の細胞に分けられることをいっている．この議論は容易に $3N$ 対の共役座標に拡張され，位相空間は体積 h^{3N} の細胞に分割されるということになる．

粒子がスピン I をもつときには一定の方向に対しては $(2I+1)$ 通りの可能なスピンの方位があり，系のおのおのの並進状態に $2I+1$ のスピン状態がある．このときには

$$\sigma=\log\,(2I+1)^N\Delta\Gamma/h^{3N}N! \tag{10.13}$$

である．$\log\,(2I+1)^N=N\log\,(2I+1)$ の項はスピンのエントロピーとして知られている——(6.11) は $2I+1=2$ のときの式である．ザッカー-テトロードの公式 (9.20) は $I=0$ のときのものであるからスピンのエントロピーを加えなければならない．

ここで(10.13)の式の $N!$ の項の根源を議論せねばならない．この項は**パウリの排他律**によっている．この原理に従うと自然に生じるすべての状態 Ψ は2つの同種の粒子の交

換に対して対称かあるいは反対称でなければならない．P_{12} を粒子１と２の交換を表わす演算子とする．

$$P_{12}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots, \boldsymbol{r}_N)=\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_3, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \tag{10.14}$$

パウリの原理は

$$P_{12}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots, \boldsymbol{r}_N)=\pm\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \tag{10.15}$$

となることを要請する．

＋の符号は対称の場合でスピンが整数である粒子に対して要求される．対称の場合はボース-アインシュタイン分布になる．整数のスピンをもつ粒子は**ボース粒子**と呼ばれヘリウム原子（スピン０）や光子（スピン１）がある．

－の符号は反対称の場合で半整数のスピンをもつ粒子に対して要請される．反対称の場合はフェルミ-ディラック分布を導く．半整数のスピンをもつ粒子は**フェルミ粒子**といわれ電子，中性子，陽子（すべてスピン1/2）を含んでいる．スピンと統計との関連はパウリや他の人々によって議論されてきた†．この関連は相対論の要請から論理的に導かれる．

パウリの原理は通常初等的にはフェルミ粒子だけについていわれるものであって，系の粒子のどの２つをとってもすべての量子数が等しいということはありえないというものである．立方体の中の粒子については量子数は n_x, n_y, n_z, m_s である．n_i は量子化条件（10.10）に対するものである．m_s は $\hbar$ を単位にとったスピンの z 軸への射影の量子数である．電子のときは $m_s=\pm1/2$ を取り得る．パウリの原理のこの表現は波動関数は反対称であるというもっと一般的な要請と一致することは容易に示される．それについてはシッフ Schiff の本第９章をみよ．

高温で圧力が余り高くないときには２つの粒子が同じ量子数をもつことを問題にする必要はない．十分たくさんの状態を利用できるから重複しないでいることができるからである．これが**古典的な極限**である．しかしこの極限においても排他律は統計力学に効力を及ぼす．この効果は同種粒子を区別できないということから生ずる．N個の粒子についてN個の異なった１粒子波動関数

$$\Psi_a(1), \Psi_b(2), \cdots, \Psi_z(N)$$

があるとしよう．全体の系に対する波動関数をつくるにはその積をとればよい．

$$\Psi(1,2,\cdots,N)=\Psi_a(1)\Psi_b(2)\cdots\Psi_z(N) \tag{10.16}$$

１粒子波動関数の粒子の交換は $N!$ 個あるから，Ψ についての積の形の関数として $N!$ 個作ることができる．そのままではどの関数も２つの粒子の交換に対して対称にも反対称にもならない．これは Ψ は一般に古典的な極限では全て異なっているからである．しかしその組合せには１つの対称なものと１つの反対称なものとがある．２粒子についてみればこのような組合せは

† W. Pauli, Phys. Rev. **58**, 716(1940) Revs. Mod. Phys. **13**, 203 (1941) Progr. Theoret. Phys. **5**, 526 (1950) ［訳注］ 朝永振一郎，スピンはめぐる（中央公論社，1974）

$$\text{対　称}: \Psi_a(1)\Psi_b(2)+\Psi_a(2)\Psi_b(1) \qquad (10.17)$$

$$\text{反対称}: \Psi_a(1)\Psi_b(2)-\Psi_a(2)\Psi_b(1) \qquad (10.18)$$

である．

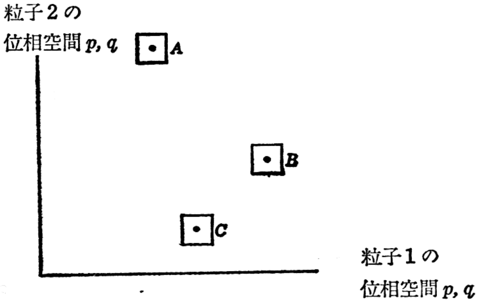


図 10.2 位相空間での領域 A, B は同種の粒子 1, 2 からなる系の等価な状態を表わしている．領域 C は A または B のいずれとも等価ではない．

この議論からわかるように（1電子状態の間で粒子を置換することによって）作られる $N!$ 個の状態のうち唯一つの状態だけが自然に起り得るものである．図 10.2 におけるように系の配置が粒子間の交換しか違わないものでは配位には差異がないから，位相空間の体積を測る際には古典的な体積を $N!$ で割る必要がある．これが (10.13) における $N!$ の因子の起源である．ここでは量子数の重複の（言い換えれば，h^{3N} の体積の1つの細胞に2つ以上の粒子がはいる）確率が小さい場合を扱っているので，この因子は古典的な極限においてだけあてはまる．もしこの確率が無視できない時には始めから量子論的に問題を扱わねばならない．重複がある場合には排他律は $N!$ の因子を導入すること以外の他の影響もある．

要約すると，古典的な極限では位相空間の体積 $\Delta\Gamma$ で表わされる量子状態の数 Δn は

$$\Delta n=(2I+1)^N\Delta\Gamma/N!h^{3N} \qquad (10.19)$$

で与えられる．量子統計力学の原理についての充分な議論はトルマンの著書を参照されたい．

問題 10.1 境界条件が $\Psi_n(0)=\Psi_n(L)=0$ のときの長さ L の線上の1粒子について

$$\Psi_n=\sin(n\pi x/L)$$

とする．線上に2つの粒子があるとき，$I=0$ と $I=1/2$ に対して，最初の3つの波動関数を求めよ．粒子間のクーロン相互作用は無視する．

問題 10.2 それぞれ同じ体積で同じ温度にあり N 個の分子から成るような2つの理想気体を考える．第1のものは完全に1種類から成るとし，第2のものは第1の種類と他の

種類の分子の混合物とする．（第1のものが N_1，他を N_2 とする．$N_1+N_2=N$）．粒子の同種性を考慮するとおのおのの気体の位相空間にどのように重みを与えねばならないかを議論せよ．混合物のエントロピーの方が大きくなることを示し，この“混合のエントロピー”（entropy of mixing）を計算せよ．1と2は同じ質量で同じスピンをもつと仮定する．

参考文献

R.C. Tolman, The principles of statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, (1938) 第8, 9, 11章

11　カノニカル集合

ミクロカノニカル集合は統計力学の方法として一般的なものであるが，系が取り得る位相空間の体積や状態の数を計算することがむずかしいため実際に用いるのは非常に困難なことが多い．ギブズによって考え出されたカノニカル集合はこの困難のいくつかを避けており，エネルギーが ΔE だけ違う2つの状態の分布の比について，よく知られているボルツマン因子 $\exp(-\Delta E/kT)$ を導びくことが容易にできる．カノニカル集合は熱浴と熱的に接触している系を記述するものであることを示そう．ミクロカノニカル集合は完全に孤立した系を記述するものである．

非常に大きな系を表わすミクロカノニカル集合を考える．集合のおのおのの系は多数の部分系にわけられ，それらは互いに熱接触していて他とエネルギーを交換し得ると仮定する．これらの部分系は（部分系間の相互作用の影響を無視すれば）大きな系と同じ物理的構成をしている．図11.1において s で記された1つの部分系に注意を向けよう．系の残りの部分は r で記されており，熱浴といわれることが多い．系全体は t で記されていて，これはミクロカノニカル集合に属する1つの要素であるから一定のエネルギー E_t をもっている．部分系は必ずというわけではないが一般にはそれ自体巨視的な大きさをもつものであることを強調しておく．

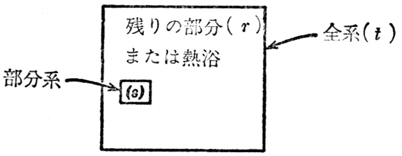


図 11.1　全系 t を部分系 s と熱浴 r とに分割する．

気体におけるように，分子間の相互作用が非常に弱い場合には1つの分子のエネルギーを正確に決めることができるから部分系としては1つの分子をとってもよい．固体では1つの原子は結合エネルギーを隣接原子と共有しているから部分系としては適当ではない．

全系が適当な位相空間の体積要素 $d\Gamma_t$ の中にある確率を dw_t で表わすと，ミクロカノニカル集合についてはエネルギーが E_t で δE_t の中にあるときには

$$dw_t = Cd\Gamma_t \tag{11.1}$$

それ以外のときには

$$dw_t = 0 \tag{11.2}$$

である．ここで C は定数とする．全系の位相空間の体積要素を部分系の座標と運動量を含む体積要素と，熱浴に属する体積要素とにわけると

$$d\Gamma_t = d\Gamma_s d\Gamma_r \tag{11.3}$$

で表わされる．このようにすると位相空間の領域が系にとって許される領域である場合には

$$dw_t = Cd\Gamma_s d\Gamma_r \tag{11.4}$$

そうでない場合には

$$dw_t = 0 \tag{11.5}$$

となる．

ここで熱浴の状態については規定しないで部分系が $d\Gamma_s$ にある確率 dw_s を求める．ただし全エネルギーはなお E_t で δE_t の中にあることを要求する．この場合には

$$dw_s = Cd\Gamma_s \Delta\Gamma_r \tag{11.6}$$

$\Delta\Gamma_r$ は全系のエネルギーが E_t で δE_t の中にあるときに対する熱浴の位相空間の体積である．われわれの問題は $\Delta\Gamma_r$ を計算することである．すなわち，部分系が $d\Gamma_s$ にあるときにどれだけの位相空間を熱浴が取り得るかということである．

いま熱浴のエントロピーは

$$\sigma_r = \log \Delta\Gamma_r \tag{11.7}$$

であるから

$$\Delta\Gamma_r = e^{\sigma_r} \tag{11.8}$$

である．

$$E_r = E_t - E_s \tag{11.9}$$

において，部分系は全体系に比べて小さいと仮定したので $E_s \ll E_t$ とみなすことができることに注意して

$$\sigma_r(E_r) = \sigma_r(E_t - E_s) = \sigma_r(E_t) - \frac{\partial\sigma_r(E_t)}{\partial E_t} E_s + \cdots \tag{11.10}$$

と展開すると，

$$\Delta\Gamma_r = \exp\{\sigma_r(E_t)\} \exp\left\{-\frac{\partial\sigma_r(E_t)}{\partial E_t} E_s\right\} \tag{11.11}$$

となる．E_t は当然 E_r に近いから，(7.7) を用いて

$$1/\tau = \partial\sigma_r(E_t)/\partial E_t \tag{11.12}$$

と表わすことができる．ここで τ は熱接触を仮定しているので系のすべての部分を特徴づ

ける温度である．

結局，(11.6),(11.1) と (11.12) から

$$dw_s = Ae^{-E_s/\tau}d\Gamma_s \tag{11.13}$$

を得る．ここで

$$A = Ce^{\sigma_r(E_t)} \tag{11.14}$$

は規格化条件

$$\int dw_s = 1 = A\int e^{-E_s/\tau}d\Gamma_s \tag{11.15}$$

を考慮した量と見なし得る．このように部分系に対しては確率密度 (3.15) は**カノニカル集合**

$$\rho(E) = Ae^{-E/\tau} \tag{11.16}$$

で与えられる．ここでもこれからも添字 s はかかないことにする．E は部分系全体のエネルギーであることを強調しておく．

熱接触にある 2 つの部分系に対して $\log\rho$ は相加的である．

$$\log\rho_1 = \log A_1 - E_1/\tau$$
$$\log\rho_2 = \log A_2 - E_2/\tau$$
$$\overline{\log\rho_1\rho_2 = \log A_1A_2 - (E_1+E_2)/\tau}$$

それゆえ結合系に対しては $\rho=\rho_1\rho_2, A=A_1A_2, E=E_1+E_2$ を用いると

$$\log\rho = \log A - E/\tau \tag{11.17}$$

となる．この相加性はカノニカル集合を使う場合に重要なことである．

量 $B(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ のカノニカル分布に対する平均値は，(3.2) にしたがって，

$$\bar{B} = \frac{\int e^{-E(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})/\tau}B(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})d\Gamma}{\int e^{-E(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})/\tau}d\Gamma} \tag{11.18}$$

で与えられる．

大きな数の粒子から成る部分系ではカノニカル集合における部分系のエネルギーはきわめてはっきりと決まるものである．これはエネルギー準位の密度あるいは位相空間の体積は，分布関数 (11.16) と同様，エネルギーに対し急激に変化する関数であるからである．この間の事情は問題 6.3 でおこなった磁場中のN個の $I=1/2$ のスピンの問題について具体的に説明する．(6.8) から全エネルギーが $E=-n\mu H$ であるような配列の全数に対する割合は，先の記号を用いると，

$$w(n) = (2/\pi N)^{1/2}e^{-n^2/2N} \tag{11.19}$$

であり，このエネルギーの配列の数は

$$W(n) = 2^N w(n) \tag{11.20}$$

である．

いま系をカノニカル集合で表わす．磁場 H の方向に n 個のスピンが余分に向いている系の確率 $p(n)$ は

$$p(n)=W(n)\rho(n)\cong C\exp\left\{-\frac{n^2}{2N}+\frac{n\mu H}{\tau}\right\} \tag{11.21}$$

ここで C は定数である．平衡では $p(n)$ は最も確からしい値 $p(\bar{n})$ になることを仮定するから

$$\left.\frac{\partial p}{\partial n}\right|_{\bar{n}}=0 \tag{11.22}$$

この解は先の問題で与えられたように

$$\frac{\bar{n}}{N}\cong\frac{\mu H}{\tau} \tag{11.23}$$

である．

ここで分布 $p(n)$ の $\bar{n}$ の周りの広がりを決める．(11.21) に $n=\bar{n}+\delta n$ を代入し $p(\bar{n}+\delta n)=p(\bar{n})e^{-1}$ になるような δn の値を求める．すなわち，確率が最大値から e^{-1} の因子だけ小さくなるような δn を求めよう．このようにすると

$$p(\bar{n}+\delta n)=C\exp\left\{-\frac{\bar{n}^2}{2N}+\frac{\bar{n}\mu H}{\tau}\right\}\exp\left\{-\left(\frac{\bar{n}}{N}-\frac{\mu H}{\tau}\right)\delta n\right\}\exp\left\{-\frac{(\delta n)^2}{2N}\right\} \tag{11.24}$$

2番目の指数関数は (11.23) から1になることがわかる．最後の指数関数は

$$(\delta n)^2=2N \tag{11.25}$$

ならば e^{-1} になる．それゆえそれに対する δE は

$$\frac{\delta E}{\bar{E}}=\frac{\delta n}{\bar{n}}=\frac{(2N)^{1/2}}{\bar{n}} \tag{11.26}$$

で与えられる．$N\sim10^{24}$, $T\sim100\mathrm{K}$, $\mu=\mu_B\sim10^{-20}$ エルグ／エールステッド，$H\sim10^4$ エールステッドに対しては $\bar{n}\approx10^{22}$ であり

$$\frac{\delta E}{\bar{E}}\approx10^{-10}$$

になる．(11.21) を (11.23) を用いて

$$\rho(n)=C'\exp\{-(n-\bar{n})^2/2N\}$$

と表わしても同様な結果が得られることに注意する．この式は n は $\bar{n}$ のまわりの分散が N のガウス分布であることを示している．

この概算からこのような大きな部分系のエネルギーは実際非常にはっきりと決められることがわかる．図 11.2 はスピンの問題に対して急激に変化する状態密度関数と急激に変化するカノニカル集合とが組合されて鋭いピークをもった確率分布が生じてくる様子を示したものである．理想気体に対する結果は問題 25.7 で与えてある．実験的な観点からすれば大きな数の粒子数を含むカノニカル集合よりもエネルギーを狭い範囲で一定に保たなければならないから，ミクロカノニカル集合を維持することはむずかしいだろう．理論の面からいえばカノニカル集合では，全エネルギーを一定に保ったり，ある範囲内に保つようにする必要がないのでずっと取り扱いが容易である．

もちろん部分系が1つの分子だけから成るような場合には部分系のエネルギーははっき

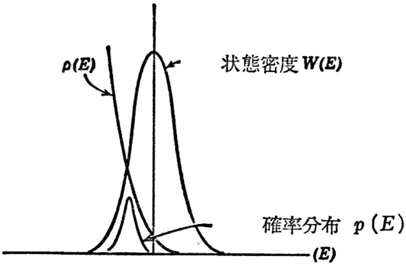


図 11.2 カノニカル分布 $\rho(E)$ と状態密度 $W(E)$ の積はするどい山をもつ確率分布 $p(E)$ を生じる．本文で議論したスピンの問題では $W(E)$ はこの図に示したような形をしているが，多くの問題では状態密度曲線はここの例のように最大値をもたないで（問題 25.7 c のように）エネルギーの増大につれて単調に増加する．上の分布 $p(E)$ が鋭いピークをもつためには $W(E)$ が急速に変化しさえすればよいので，E が増大したときに $W(E)$ が減少するかどうかにはよらない．

りと決められない．1個の自由粒子から成る部分系については部分系のエネルギー分布は，13節で扱うように，マックスウエルの速度分布になる．

問題 11.1 適当な方法で外部から力学的または電気的作用を加えて，熱浴から部分系にエネルギー E の量子を与える時には常に熱浴のエネルギーを nE だけ増すことができると仮定する．ここで n は正または負のある数とする．このようなふつうと変った部分系についてのカノニカル集合は

$$\rho(E) \propto e^{-(1-n)E/\tau}$$

で与えられることを示せ．この過程が非常に長く続くときには全系を一定温度に保つために何らかの手段を講じなければならない．この考えによって核スピンの磁場中での分極を熱平衡での分極より大きくすることができるというオーヴァーハウザー効果 (Overhauser effect) を統計力学的に説明することができる．(文献：A.W. Overhauser, Phys. Rev. **92**, 411 (1953)；C. Kittel, Phys. Rev. **95**, 589 (1954)；T. Carver and C.P. Slichter, Phys. Rev. **92**, 212 (1953))

参考文献

J.W. Gibbs, Elementary principles in statistical mechanics, Collected works of Willard Gibbs, Longmans, Green, New York, 1931 (1928) の第2巻，第1部，第4章
E. Schrödinger，湯川秀樹監修，シュレーディンガー選集2，統計熱力学，共立出版，(1974)

12　カノニカル集合に対する熱力学関数

この節ではカノニカル集合のエントロピー，エネルギー，ヘルムホルツ自由エネルギーを計算する．再び古典理想気体を扱う．

エネルギーの平均値が $\bar{E}$ であるカノニカル集合のエントロピーをエネルギー $\bar{E}$ のミクロカノニカル集合のエントロピーに等しくなるように定義する．このことは熱力学的立場に対応している．熱力学ではエントロピーは系が孤立しているか熱浴と接しているかには無関係にエネルギーで決められるからである．ミクロカノニカル集合のエントロピーは $\log \Delta\Gamma$ に等しい．ここで $\Delta\Gamma$ は E_0 と $E_0+\delta E$ の間にあるエネルギーに対応する位相空間の体積である．前にのべたように，δE の正確な値は重要ではない．そこでカノニカル集合のエネルギーのもっともらしい値の範囲をとってそれに等しく選ぶことにする．

まず最初に $\Delta\Gamma$ を δE を用いて表わす．$\Gamma(E)$ をエネルギーが E より小さいような位相空間の体積とすると

$$\Delta\Gamma=\left(\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\right)_{\bar{E}}\delta E \tag{12.1}$$

いまカノニカル集合において，エネルギーが取り得るもっともらしい値の範囲 δE を概算しよう．$p(E)dE$ をカノニカル集合において系のエネルギーが E の付近の dE の範囲にある確率とする．そうすると

$$p(E)dE=\rho(E)d\Gamma(E)$$

$p(E)$ のグラフは図 11.2 に示されるようになる．グラフが規格化されていることを思い出してピークの幅 δE を

$$p(\bar{E})\delta E=1$$

すなわち

$$\rho(\bar{E})\left(\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\right)_{\bar{E}}\delta E=1$$

から求める．この式で与えられる δE を $\Delta\Gamma$ の式に代入して，(11.16) を用いれば

$$\Delta\Gamma=1/\rho(\bar{E})=A^{-1}e^{\bar{E}/\tau}=A^{-1}e^{U/\tau} \tag{12.2}$$

を得る．それゆえ

$$\sigma=-\log A+U/\tau \tag{12.3}$$

である．

$$\log A=(U-\tau\sigma)/\tau \tag{12.4}$$

であるが，ヘルムホルツの自由エネルギーは $F\equiv U-\tau\sigma$ であるから

$$A=e^{F/\tau} \tag{12.5}$$

それゆえ

$$\rho(E)=e^{(F-E)/\tau} \tag{12.6}$$

である．さらに ρ を規格化することから

$$\int \rho d\Gamma = \int e^{(F-E)/\tau} d\Gamma = 1$$

と

$$e^{-F/\tau} = \int e^{-E(p,q)/\tau} d\Gamma \tag{12.7}$$

が得られる．

分配関数を

$$Z \equiv \int e^{-E(p,q)/\tau} d\Gamma \quad (古典論) \tag{12.8 a}$$

$$Z \equiv \sum_i e^{-E_i/\tau} \quad (量子論) \tag{12.8 b}$$

で定義すると

$$F = -\tau \log Z \tag{12.9}$$

である．

他の熱力学関数は8節の結果を用いて分配関数から計算することができる．実用上分配関数が非常に重要なことはそれから系の平衡状態における熱力学的性質が容易に計算できるからであって，多くの統計力学の計算の出発点として非常に大切である．次の節で分配関数を用いる他の例をやってみる．

スピンのないN個の独立な同種の粒子に対する古典的な問題では（12.8）の代りに

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-E(p,q)/\tau} d\Gamma \tag{12.10}$$

が用いられる．スピン I をもつ場合には（12.10）の右辺にさらに $(2I+1)^N$ の因子を掛ける．

理想気体　ここではカノニカル集合を用いて古典理想気体を扱いザッカー-テトロードの式（9.20）を再び導くことにする．先ず分配関数

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-E/\tau} d\Gamma \tag{12.11}$$

を計算する．いま

$$E = \sum \epsilon_i \qquad \epsilon_i = \frac{p_i^2}{2M}$$

$$d\Gamma = \prod_i d\Gamma_i \qquad d\Gamma_i = dq_i dp_i$$

$$e^{-E/\tau} = \prod e^{-\epsilon_i/\tau} \tag{12.12}$$

であるから

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_i^2/2M\tau} dp_i \right)^{3N} \tag{12.13}$$

となる．この積分は定積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt = \pi^{1/2} \tag{12.14}$$

を用いて計算することができ，各積分は $(2\pi M\tau)^{1/2}$ になる．このようにして

$$Z=\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi M\tau}{h^2}\right)^{3N/2}=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \tag{12.15}$$

になる．ここでは熱のドゥ・ブローイー波長 λ についての (9.21) の定義

$$\lambda=\frac{h}{(2\pi M\tau)^{1/2}} \tag{12.16}$$

を用いた．(12.9) から $\log N!\cong N(\log N-1)$ を用いて F が得られる．

$$F=-\tau\log Z=-N\tau\log\left[\frac{eV}{N\lambda^3}\right] \tag{12.17}$$

他の性質はこれから関係式

$$\sigma=-\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_V \tag{12.18}$$

と

$$U=-\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{F}{\tau}\right)_V \tag{12.19}$$

を用いて求められる．ここで (12.19) 式を直接導びいておこう．

$$U=-\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{F}{\tau}\right)_V=F-\tau\frac{\partial F}{\partial\tau}=F+\tau\sigma \tag{12.20}$$

であり，これは U に等しい．また $\bar{E}$ の定義を用いて

$$-\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{F}{\tau}\right)_V=\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\log Z=\frac{\int Ee^{-E/\tau}d\Gamma}{\int e^{-E/\tau}d\Gamma}=\bar{E}=U \tag{12.21}$$

となることからもわかる．

(12.17) と (12.18) からザッカー-テトロードの式

$$\sigma=N\log\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right)+\frac{3}{2}N \tag{12.22}$$

が得られるが，これは (9.22) と一致する．

カノニカル集合における系のエントロピー　E_s を系の s 番目のエネルギー固有値とし，またカノニカル集合に従い

$$p_s=\frac{e^{-E_s/\tau}}{\sum_s e^{-E_s/\tau}}=\frac{e^{-E_s/\tau}}{Z} \tag{12.23}$$

を系が s 状態に見出される確率とする．エントロピーは

$$\sigma=-\sum_s p_s\log p_s \tag{12.24}$$

という便利で教訓的な形式で表わされることを示そう．

上の結果から

$$F=-\tau\log Z \tag{12.25}$$

であり，これから

$$\sigma=-\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_V=\log Z+\tau\frac{\partial}{\partial\tau}\log Z \tag{12.26}$$

を得る．いま

$$\log Z=\log\sum e^{-E_s/\tau} \tag{12.27}$$

であるから

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\log Z=\frac{1}{\tau^2}\frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z} \tag{12.28}$$

そして

$$\sigma=\log Z+\frac{1}{\tau}\frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z} \tag{12.29}$$

となる．ここで (12.23) を用いると (12.24) は

$$\begin{aligned}\sigma&=-\frac{1}{Z}\sum e^{-E_s/\tau}\left(-\frac{E_s}{\tau}-\log Z\right)\\&=\frac{\log Z}{Z}\sum e^{-E_s/\tau}+\frac{1}{\tau}\frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z}\\&=\log Z+\frac{1}{\tau}\frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{Z}\end{aligned} \tag{12.30}$$

と表わされ (12.29) と同じになる．これで証明が完成した．(12.29) の右辺の 2 つの項は次のような意味がある．

$$\log Z=-\frac{F}{\tau}$$

$$\frac{1}{\tau}\frac{\sum E_s e^{-E_s/\tau}}{\sum e^{-E_s/\tau}}=\frac{U}{\tau}$$

それゆえ

$$\sigma=\frac{U-F}{\tau}$$

となり，F の定義に一致する．式

$$\sigma=-\sum_s p_s\log p_s \tag{12.24}$$

は先に述べたミクロカノニカル集合に対する (10.4) のエントロピーの定義

$$\sigma=\log\hat{N}$$

と一致することもいっておこう．ここで $\hat{N}$ 個の状態はどれも同様に等しい確率で占められる．この場合には

$$p_s=\frac{1}{\hat{N}}$$

であり，(12.24) は

$$\sigma=-\hat{N}\left(\frac{1}{\hat{N}}\log\frac{1}{\hat{N}}\right)=\log\hat{N} \tag{12.31}$$

になるからである．

系の内部エネルギーは

$$U=\sum p_s E_s$$

で表わされる．ここで E_s は系の s 番目のエネルギー固有値，p_s は状態 s に系を見出す確率である．系のエネルギー準位が他の外部変数 x の関数で与えられると仮定する．x の値がゆっくりと変化した時（エーレンフェスト（Ehrenfest）の意味で断熱的に）のエネルギーの変化を考える．ゆっくりした変化では量子的飛躍はおこらないのですべての p_s は一定である．系になされた仕事は

$$\delta W=\sum p_s\delta E_s=\sum p_s\frac{\partial E_s}{\partial x}\delta x=-K\delta x \tag{12.32}$$

ここで

$$K=-\sum p_s(\partial E_s/\partial x) \tag{12.33}$$

は x の変化に抵抗する力を表わしている．

より高温または低温の物体に接触させることによって x を一定のまま p_s の値を変えることができる．これに対するエネルギーの変化は系に供給される熱量である．

$$\delta Q=\sum E_s\delta p_s \tag{12.34}$$

そこで内部エネルギーの全体の変化は

$$\delta U=\delta Q+\delta W=\sum E_s\delta p_s+\sum p_s\delta E_s \tag{12.35}$$

になる．

例題 12.1 分配関数のラプラス逆変換したものは単位エネルギー間隔当りのエネルギー準位の数になることを示せ．

分配関数を

$$Z(s)=\sum_n \exp(-E_n s)$$

のように表わす．ラプラス逆変換 $z(E)$ は定義によって

$$\begin{aligned} z(E)&=\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty}^{i\infty}e^{Es}Z(s)ds \\ &=\sum_n\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty}^{i\infty}e^{(E-E_n)s}ds \\ &=\sum_n\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i(E-E_n)y}dy \\ &=\sum_n\delta(E-E_n) \end{aligned}$$

のようにディラックの δ 関数で表わされる．これから

$$\begin{aligned} \int_E^{E+\Delta E}z(E)dE&=\sum_{\Delta E}\int\delta(E-E_n)dE \\ &=E \text{ と } E+\Delta E \text{ の間の状態の数} \end{aligned}$$

になる．それゆえ $z(E)$ は状態密度である．

問題 12.1 p_s は s 番目の固有状態が占められている確率とし

$$\sigma=-\sum p_s\log p_s$$

ならば，(12.34) の結果

$$\delta Q = \sum E_s \delta p_s$$

は

$$\delta Q = \tau \delta \sigma$$

と一致することを示せ．

問題 12.2　系が s 番目の状態に存在する確率を p_s とし，そのエネルギーを E_s とする．さらに系のエネルギーの平均値は与えられた値 U をもつとする．このときエントロピーが

$$\sigma = -\sum p_s \log p_s$$

で定義されるならば，エントロピーはカノニカル集合で与えられる p_s に対して最大になることを示せ．

問題 12.3　無限に長い円柱の中に独立な質量 M の同種原子 N 個からなる古典気体がふくまれ一様な重力場の中で熱平衡になっているとする．

（a）古典分配関数

（b）原子当りの平均エネルギー

（c）原子当りの熱容量

を求めよ．

問題 12.4　N 個の原子から成る単原子結晶を考える．それらの原子は次の2種類の位置

（a）Oで示した正常な位置

（b）x で示したすき間の位置

におくことができるとする．

O　O　O
　x　x
O　O　O
　x　x
O　O　O

2つのおのおのの位置は同じ数（$=N$）だけあるが，すき間の位置にある原子は正常な位置にある原子よりもエネルギーが ϵ だけ大きいとする．それゆえ $T=0$ ではすべての原子は正常な位置にあるであろう．温度 T のときにすき間の点にある原子の数 n は

$$n = Ne^{-\epsilon/2kT} \quad (n \ll N \text{ に対して})$$

であることを示せ．体積および温度が一定のときは平衡ではヘルムホルツの自由エネルギーが最小になることを用いよ．（14節で述べる方法を用いればより簡単に導き得る．）

13 マクスウェル速度分布とエネルギー等分配

マクスウェル速度分布 カノニカル集合は巨視的な系にも原子的な部分系に対しても同様に適用されることを思い出そう．体積 V の中にある質量 M の1つの原子に用いると，(12.6) から，運動量が p_x, p_y, p_z で dp_x, dp_y, dp_z の範囲に原子を見出す確率として

$$\rho(E)Vd\boldsymbol{p}=h^{-3}e^{F/\tau}e^{-p^2/2M\tau}Vdp_xdp_ydp_z \tag{13.1}$$

が得られる．それゆえ

$$h^{-3}e^{F/\tau}e^{-M(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2\tau}M^3Vdv_xdv_ydv_z \tag{13.2}$$

は速度が v_x, v_y, v_z で dv_x, dv_y, dv_z の範囲に原子を見出す確率であることがわかる．

$e^{F/\tau}$ の計算が残っている．(12.9) から

$$e^{F/\tau}=\frac{1}{Z} \tag{13.3}$$

であり，1つの原子 ($N=1$) については (12.15) から

$$Z=V/\lambda^3$$

である．それゆえ dv_x, dv_y, dv_z の範囲に原子を見出す確率 $w(v_x, v_y, v_z)dv_xdv_ydv_z$ は

$$\begin{aligned} w(v_x, v_y, v_z)dv_xdv_ydv_z &= h^{-3}M^3\lambda^3e^{-M(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2\tau}dv_xdv_ydv_z \\ &=(M/2\pi\tau)^{3/2}e^{-M(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2\tau}dv_xdv_ydv_z \end{aligned} \tag{13.4}$$

になる．この結果がマクスウェル速度分布として知られているものである．(13.1) から後の計算は1個の原子に対する分布を規格化することに向けられていることに注意する．これをするためにはカノニカル分布の結果を

$$w(v_x, v_y, v_z)=Ce^{-Mv^2/2\tau} \tag{13.5}$$

のように表わし，規格化定数 C を積分 $\int w(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}=1$ から決めることによっても容易にできる．

原子の速さが dc の幅の中にある確率 $P(c)dc$ は

$$P(c)dc=4\pi(M/2\pi\tau)^{3/2}e^{-Mc^2/2\tau}c^2dc \tag{13.6}$$

である．原子のエネルギーが dE の幅の中にある確率 $P(E)dE$ は

$$P(E)dE=2\pi(\pi\tau)^{-3/2}e^{-E/\tau}E^{1/2}dE \tag{13.7}$$

になる．

エネルギー等分配の原理 エネルギーの変数の1つ，たとえば変数 p_j，について考える．特に重要な立場は p_j がエネルギーに2乗の和で含まれる時に生じる．

$$E=bp_j^2+(p_j \text{ を含まない他の項}) \tag{13.8}$$

このときには指数関数の中の他の項は分母と分子で打ち消されるので変数 p_j による平均エネルギーの寄与は次のように計算される．

$$\overline{\epsilon(p_j)}=\frac{\int bp_j^2e^{-bp_j^2/\tau}dp_j}{\int e^{-bp_j^2/\tau}dp_j} \tag{13.9}$$

(13.9) の計算には定積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx=(\pi/a)^{1/2} \tag{13.10}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2}(\pi/a^3)^{1/2} \tag{13.11}$$

一般に

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n}e^{-ax^2}dx=\frac{1\cdot 3\cdot \cdots \cdot(2n-1)}{2^n}\left(\frac{\pi}{a^{2n+1}}\right)^{1/2} \tag{13.12}$$

が必要である．これから

$$\overline{\epsilon(p_j)}=\frac{1}{2}\tau \tag{13.13}$$

を得る．これは重要な結果である．すなわち古典的な問題ではエネルギーに対する寄与が2乗の項となるような変数はどれでもその変数による平均エネルギーは熱平衡では $\tau/2$ の値になるのである．この結果はエネルギー等分配の原理として知られている．これはエネルギーを特に2乗として仮定したことによるものである．

1つの自由原子に対するハミルトニアンは

$$\frac{1}{2M}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$$

で3つの2乗の項の和である．それゆえN個の原子の熱エネルギーは

$$U=\frac{3}{2}N\tau=\frac{3}{2}NkT \tag{13.14}$$

であり，定積熱容量は

$$C_v=\frac{3}{2}Nk \tag{13.15}$$

になる．固定した位置のまわりに線形な弾性力で結ばれたN個の原子から成るアインシュタイン固体では1原子のハミルトニアンは

$$\frac{1}{2M}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\frac{1}{2}M\omega^2(q_x^2+q_y^2+q_z^2)$$

で6個の2乗項の和である．古典的極限（高温）における熱エネルギーは

$$U=3N\tau=3NkT \tag{13.16}$$

であり熱容量は

$$C_v=3Nk \tag{13.17}$$

になる．これから単原子固体の1モルの（高温における）熱容量は $3R$ であるというデュロン-プティー (Dulong-Petit) の結果が得られる．ここで R は気体定数である．低温では量子エネルギー $\hbar\omega$ が τ より大きくなり，問題は特別な取り扱いが必要になる．これが固体の比熱についてのアインシュタインとデバイ (Debye) の理論へと導いて行くことになる†．

---

† たとえば，C. Kittel, Introduction to solid state physics (2nd ed.), Wiley, New York, (1956) 第6章を見よ．

問題 13.1 体積と温度が一定のときマクスウェル気体の平均2乗速度は

$$v_{\mathrm{rms}}=[3kT/M]^{1/2}$$

であり，また最も確からしい速さ（$P(c)$ を極大にする c）

$$c_{\mathrm{mp}}=[2kT/M]^{1/2}$$

となることを示せ．

問題 13.2 体積 V，温度 T で N 個の原子の理想気体を含む容器の壁に対する圧力を計算せよ．マクスウェルの速度分布則を用いて壁における運動量の変化を考えよ．

問題 13.3 マクスウェル分布に対し単位時間に壁の単位面積に当る分子数を計算せよ．

問題 13.4 マクスウェル気体に対し速さのゆらぎは

$$\overline{(c-\bar{c})^2}=\overline{(\Delta c)^2}=(kT/M)\left(3-\frac{8}{\pi}\right)$$

で与えられることを示せ．さらに単原子のマクスウェル気体における1つの原子のエネルギーのゆらぎは

$$\overline{(\Delta\epsilon)^2}=\frac{3}{2}(kT)^2$$

であることを示せ．

問題 13.5 xy 面内の壁の小さな穴から飛び出す分子の z 方向の速度分布を見出せ．穴の近くの気体が穴があるために乱されないためには穴の半径が分子の平均自由行路に比較して小さいことが必要である．

問題 13.6 （a）分子の一般化座標を q，一般化運動量を p とすると p および $q\to\pm\infty$ で $\epsilon\to\infty$ となるときにはエネルギーの等分配の定理は

$$\overline{\left(q\frac{\partial\epsilon}{\partial q}\right)}=\overline{\left(p\frac{\partial\epsilon}{\partial p}\right)}=kT$$

と一般化し得ることを示せ．

（b）ϵ が座標または運動量の2乗であらわされるときには普通の等分配になることを証明せよ．

（c）ϵ が運動量の相対論的な関数として

$$\epsilon=c[(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+m^2c^2]^{1/2}$$

となるときには

$$\overline{\left(\frac{c^2p_x^2}{\epsilon}\right)}=\overline{\left(\frac{c^2p_y^2}{\epsilon}\right)}=\overline{\left(\frac{c^2p_z^2}{\epsilon}\right)}=kT$$

であることを示せ．但し c は真空中の光速度である．

問題 13.7 非調和ポテンシャル $V(x)=cx^2-gx^3-fx^4$ を用いて，古典的な非調和振動子の熱容量は T の1次の桁までの近似に対して

$$C\cong k\left[1+\left(\frac{3f}{2c^2}+\frac{15g^2}{8c^3}\right)kT\right]$$

となることを示せ．［注意］ $x \ll 1$ に対して $\log(1+x) \cong x - \frac{1}{2}x^2$ になる．分配関数を用いれば計算は短くてすむ．

問題 13.8 分子のエネルギーが並進，回転，振動などからの寄与の独立な和で表わされるとする．全分配関数はおのおのの分配関数の積

$$Z = Z_{\text{並進}} Z_{\text{回転}} Z_{\text{振動}} \cdots$$

で表わし得ることを示せ．

14 大きなカノニカル集合

カノニカル集合では部分系は系の他の部分系とエネルギーを交換できるが粒子は交換しない．ボース-アインシュタイン分布やフェルミ-ディラック分布を調べるときには部分系の粒子数を一定に保つような制限を負わせることは非常に不便である．粒子数のゆらぎが小さい場合には数にはゆらぎがあるとしてその粒子数の平均のみを問題にするとしてもよい．大きなカノニカル集合はこのような問題を議論するのに適している．

いま部分系 s を考える．熱浴 r との間に粒子とエネルギーを交換できるとし，全系 t は粒子数およびエネルギーが一定のミクロカノニカル集合としてあらわされるとする．部分系が N_s 個の粒子をもちその状態が位相空間の $d\Gamma_s(N_s)$ の要素内に見出される確率 $dw_s(N_s)$ を求めよう．記号 $d\Gamma_s(N_s)$ は s の位相空間の性質が N_s によって変ることを念頭においている．またその次元数も変化する．そこで s は

$$E_s + E_r = E_t \qquad N_s + N_r = N_t \tag{14.1}$$

でありさえすれば系の他の部分の状態 r については気にかけないことにする．カノニカル集合の取り扱いと同じようにして

$$dw_s(N_s) = C d\Gamma_s(N_s) \Delta\Gamma_r(N_t - N_s) \tag{14.2}$$

また

$$dw_s(N_s) = C\exp\{\sigma_r(E_t - E_s; N_t - N_s)\} d\Gamma_s(N_s) \tag{14.3}$$

である．σ_r を級数展開すると

$$\begin{aligned}\sigma_r(E_t - E_s;\ N_t - N_s) &= \sigma_r(E_t, N_t) - \frac{\partial\sigma_r(E_t, N_t)}{\partial E_t} E_s - \frac{\partial\sigma_r(E_t, N_t)}{\partial N_t} N_s + \cdots \\ &\cong \sigma_r(E_t, N_t) - \frac{E_s}{\tau} + \frac{N_s\mu_s}{\tau}\end{aligned} \tag{14.4}$$

ここで

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{V,N} \qquad -\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{E,V}$$

であることを用いた．添字 s を除くと

$$dw(N) = Ae^{(\mu N - E)/\tau} d\Gamma(N) \tag{14.5}$$

を得る．ここで A は規格化定数である．慣例によって

$$A=e^{\Omega/\tau} \tag{14.6}$$

とかくと

$$dw(N)=e^{(\Omega+\mu N-E)/\tau}d\Gamma(N)=\rho(N)d\Gamma(N) \tag{14.7}$$

となる．ここで

$$\rho(N)=e^{(\Omega+\mu N-E)/\tau} \tag{14.8}$$

が**大きなカノニカル集合**である．数種の分子が存在する場合には，$N\mu$ を $\sum N_i\mu_i$ で置き換える．Ω は**大きなポテンシャル**と呼ばれる．

規格化の意味は

$$\sum_N\int\rho(N)d\Gamma(N)=\sum_N\int e^{(\Omega+N\mu-E)/\tau}d\Gamma(N)=1 \tag{14.9}$$

大きなカノニカル集合の分配関数は

$$\mathcal{Z}=e^{-\Omega/\tau}=\sum_N e^{\mu N/\tau}\int e^{-E/\tau}d\Gamma(N) \qquad (古典論) \tag{14.10 a}$$

$$\mathcal{Z}=\sum_N\sum_i e^{(\mu N-E_{N,i})/\tau} \qquad (量子論) \tag{14.10 b}$$

熱力学関数との関連　カノニカル集合のときの議論と同じ手続きから，エントロピーに対しては

$$\sigma=\log\Delta\Gamma=-\log\rho(\bar{N},U)=-(\Omega+\mu\bar{N}-U)/\tau \tag{14.11}$$

あるいは

$$U-\sigma\tau=\Omega+\mu\bar{N}=F \tag{14.12}$$

が得られる．後で証明するように G をギブズの自由エネルギーとすると

$$\mu\bar{N}=G\equiv F+pV \tag{14.13}$$

であり，(14.13) と比較すれば

$$\Omega=-pV \tag{14.14}$$

であることがわかる．

$G=\mu\bar{N}$ の証明．

$$G\equiv U-\tau\sigma+pV \tag{14.15}$$

$$dG=dU-\tau d\sigma-\sigma d\tau+pdV+Vdp \tag{14.16}$$

(8.1) から

$$dU=\tau d\sigma-pdV+\mu dN \tag{14.17}$$

であるから

$$dG=-\sigma d\tau+Vdp+\mu dN \tag{14.18}$$

そこで

$$(\partial G/\partial N)_{p,\tau}=\mu \tag{14.19}$$

となる．G は示量変数であるから p と τ のみのある関数の N 倍でかかれるはずである．

p と τ の両方とも示強変数であり２つの同等な系を結合しても値が変らない．p と τ を一定とすれば G は N に比例し，従って

$$G=Ng(p,\tau) \tag{14.20}$$

となる．ここで g は１粒子当りのギブズの自由エネルギーである．

$$(\partial G/\partial N)_{p,\tau}=g(p,\tau)=\mu \tag{14.21}$$

それゆえ

$$G=N\mu(p,\tau) \qquad \text{(証明終)} \tag{14.22}$$

他の熱力学的量は Ω から計算することができる．

$$\Omega=U-\sigma\tau-\mu N \tag{14.23}$$

$$\begin{aligned} d\Omega&=dU-\tau d\sigma-\sigma d\tau-\mu dN-Nd\mu \\ &=-pdV-\sigma d\tau-Nd\mu \end{aligned} \tag{14.24}$$

これから

$$p=-(\partial\Omega/\partial V)_{\tau,\mu} \tag{14.25}$$

$$\sigma=-(\partial\Omega/\partial\tau)_{V,\mu} \tag{14.26}$$

$$N=-(\partial\Omega/\partial\mu)_{V,\tau} \tag{14.27}$$

である．

大きなカノニカル集合での理想気体　大きな分配関数は

$$\mathcal{Z}=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!h^{3N}}e^{\mu N/\tau}\int e^{-E(N)/\tau}d\Gamma(N)=\sum e^{\mu N/\tau}Z_N \tag{14.28}$$

で与えられる．ここで $N!$ の因子が入ってくるのは (10.13) とまったく同じ理由である．カノニカル集合のところで既に計算したように

$$Z_N=\frac{1}{N!h^{3N}}\int e^{-E(N)/\tau}d\Gamma(N)=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \tag{14.29}$$

である．これから

$$\mathcal{Z}=\sum\left(\frac{Ve^{\mu/\tau}}{\lambda^3}\right)^N\frac{1}{N!}=\exp\left(e^{\mu/\tau}\frac{V}{\lambda^3}\right) \tag{14.30}$$

となり，それゆえ

$$\Omega=-\tau\log\mathcal{Z}=-\tau e^{\mu/\tau}\frac{V}{\lambda^3} \tag{14.31}$$

である．これから

$$\bar{N}=-(\partial\Omega/\partial\mu)_{V,\tau}=e^{\mu/\tau}\frac{V}{\lambda^3} \tag{14.32}$$

あるいは

$$\mu=\tau\log(\bar{N}\lambda^3/V) \tag{14.33}$$

が得られ，理想気体についての先の結果と一致する．さらに

$$p=-(\partial\Omega/\partial V)_{\tau,\mu}=\tau e^{\mu/\tau}/\lambda^3=\tau\bar{N}/V \tag{14.34}$$

であり，これは理想気体の法則である．

$$\sigma=-(\partial\Omega/\partial\tau)_{V,\mu}$$

を計算すれば，先に導いたザッカー–テトロードの式が得られる．

量 $e^{\mu/\tau}$ はしばしば**逃散能**（fugacity）z といわれる．逃散能を用いれば，理想気体に対して（14.30）は

$$\mathcal{Z}=e^{zV/\lambda^3} \tag{14.35}$$

のように表わされる．一般に（実際の気体について）

$$\mathcal{Z}=\sum_N z^N Z_N \tag{14.36}$$

$$-\Omega=pV=\tau\log\mathcal{Z}$$

であるから，不完全気体の理論に用いられる展開

$$\frac{p}{\tau}=\frac{1}{V}\log\mathcal{Z}=\sum_{l=1}^{\infty}b_l z^l \tag{14.37}$$

が得られる．

例題 14.1　大きなカノニカル集合で表わされた理想気体を考える．N 個の原子をもつ部分系を見出す確率はポアッソン分布

$$p_N=\frac{1}{N!}e^{-\bar{N}}\bar{N}^N$$

で与えられることを示そう．ここで $\bar{N}$ は存在する原子の平均数である．

古典理想気体に対しては上の結果を用いれば

$$\rho(E,N)=\frac{1}{N!h^{3N}}e^{(\Omega+N\mu-E)/\tau}$$

$$\bar{N}=e^{\mu/\tau}(V/\lambda^3),\qquad \Omega=-\tau e^{\mu/\tau}(V/\lambda^3)=-\tau\bar{N}$$

である．部分系のエネルギーは何であってもよいことにすると，N 個の粒子をもつ部分系を見出す確率 P_N は

$$P_N=\int\rho(E,N)d\Gamma=e^{(\Omega+N\mu)/\tau}Z_N$$

ここで

$$Z_N=\frac{1}{N!h^{3N}}\int e^{-E(N)/\tau}d\Gamma(N)=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

である．このようにして次の式が得られる．

$$P_N=\frac{1}{N!}e^{-\bar{N}}\bar{N}^N$$

これはポアッソン分布である．

問題 14.1　いくつかの異なった種類の分子が存在する場合の大きなカノニカル分布を導け．

問題 14.2　ここで与えた統計力学の方法を用いないで，確率的議論からポアッソン分

布を導け．（確率論のテキストを参照せよ．）

15 外場における化学ポテンシャル

(7.36) で平衡にある一様でない系では系の異なる部分の化学ポテンシャルは等しくなければならないことがわかった．この化学ポテンシャルの性質は外部から電気，磁気あるいは重力場のあるときの粒子の平衡分布を議論するのに非常に役に立つものである．勿論異なった部分の温度は熱平衡では常に等しくなければならない．

外場のないときの化学ポテンシャル μ_0 はわかっていると仮定する．理想気体に対しては (9.24) から

$$\mu_0=\tau\log(N\lambda^3/V) \tag{15.1}$$

あるいは，圧力 $N\tau/V$ の因子を (15.1) の対数の中の引数から取り出して

$$\mu_0=\tau\log p+f(\tau) \tag{15.2}$$

とかくこともできる．

問題によっては温度と圧力が与えられているときに物体の物理的性質は位置には関係せず外場の効果は物体のエネルギーを変えるだけであると仮定することができる．この場合には (14.22) と G の定義からわかるように，このエネルギーが直接化学ポテンシャルに加わる．たとえば，重力場では

$$\mu=\mu_0+Mgz \tag{15.3}$$

となる．ここで g は重力の加速度で z は場に平行な座標である．それゆえ

$$\tau\log p+f(\tau)+Mgz=一定 \tag{15.4}$$

あるいは

$$\log p=-\frac{Mgz}{\tau}+定数 \tag{15.5}$$

$$p=定数\times e^{-Mgz/\tau}$$

となる．これは等温気圧式である．同じ結果は粒子密度を高さの関数として表わしたボルツマン分布から導かれる．すなわち1粒子に対してカノニカル集合を用いると

$$N(z)=定数\times e^{-Mgz/\tau} \tag{15.6}$$

になる．

他の例として一様でない磁場中にある磁気粒子の分布を考える．磁場Hにおかれたスピン1/2の粒子に対しては，上向き（H に平行）のスピンをもつ粒子と下向き（H に反平行）のスピンをもつ粒子とを別々に取り扱うのが便利である．ボーア磁子を β で表わすと，理想磁気気体に対しては，(15.2) を用いると

$$\begin{aligned}\mu_u&=\tau\log N_u-\beta H+\varphi(\tau)\\ \mu_d&=\tau\log N_d+\beta H+\varphi(\tau)\end{aligned} \tag{15.7}$$

となる，ここで u は上向き，d は下向きを表わす．N_u, N_d は上向きと下向きのスピンの密度である．最初に一様な磁場 H を考える．p を一定として，平衡からのわずかな変化に対しては

$$dG=\mu_u dN_u+\mu_d dN_d=0 \tag{15.8}$$

である．$dN_u=-dN_d$ であるから $\mu_u=\mu_d$，あるいは

$$\tau\log N_u-\beta H+\varphi(\tau)=\tau\log N_d+\beta H+\varphi(\tau) \tag{15.9}$$

でなければならない．これから

$$\log(N_d/N_u)=-2\beta H/\tau \tag{15.10}$$

または

$$N_d/N_u=e^{-2\beta H/\tau} \tag{15.11}$$

となる．これは $2\beta H$ が下向きと上向きのスピンのエネルギーの差であるから正にボルツマン分布則である．

H が一様でない場合でも全領域について $\mu_d=\mu_u=$ 一定でなければならない．N が密度であるから，磁場のどの点でも

$$\begin{aligned} N_u&=\text{定数}\times e^{\beta H/\tau}\\ N_d&=\text{定数}\times e^{-\beta H/\tau} \end{aligned} \tag{15.12}$$

である．定数項は等しく，一般に温度に依存する．全粒子密度は

$$\begin{aligned} N=N_u+N_d&=\text{定数}\times(e^{\beta H/\tau}+e^{-\beta H/\tau})\\ &\propto\cosh(\beta H/\tau) \end{aligned} \tag{15.13}$$

である．それゆえに $\beta H/\tau\ll 1$ に対しては一様でない磁場におかれた磁気粒子の密度は $1+(\beta H/\tau)^2/2$ に比例して変わる．この結果をもとにして溶液中で非磁気イオンから磁気イオンを分離する方法があるが，これはあまり有効でない．この方法が磁場や温度のたやすく得られる条件ではあまり役に立たないのはなぜだろうか？

問題 15.1　一様な磁場 H におかれたスピン 1/2 の粒子 N 個の系についてスピンの内部エネルギー，エントロピー，熱容量をあらわす一般的な式を導け．

問題 15.2　古典的な磁気能率ベクトル μ をもった N 個の粒子を考える．磁場 H との相互作用のエネルギーは $-\mu H\cos\theta$ である．ここで θ は μ と H のなす角度であり，古典的には 0 から π の間の任意の値をとることができる．古典的な分配関数を求めよ．温度 T で熱平衡にあるときの平均磁化の式を求めよ．ボルツマン分布を使って，一様でない磁場中では粒子の密度は

$$\frac{\sinh(\mu H/kT)}{(\mu H/kT)}$$

とともに変化することを示せ．

16 化学反応

化学反応を

$$\sum \nu_j A_j = 0 \tag{16.1}$$

という式で記述する．ここで A_j は j 種の分子の化学記号を表わす．ν_j は正または負の整数である．反応

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl \tag{16.2}$$

では，$A_1 = H_2, A_2 = Cl_2, A_3 = HCl, \nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = -2$ である．いくつかの種類の分子が平衡にあるための条件を求めよう．

反応が定圧，定温でおこると仮定すれば平衡状態ではギブズの自由エネルギーが最小となる（問題 8.2）．それゆえ $dp, d\tau$ が 0 であるから平衡では，

$$dG = \sum_j (\partial G/\partial N_j)_{p,\tau} dN_j = 0 \tag{16.3}$$

μ_j を j 種の分子の化学ポテンシャル，N_j を j 種の分子の数とすると

$$\sum \mu_j dN_j = 0 \tag{16.4}$$

のようにかいてもよい．いますべての N_j は反応がすすむと ν_j に比例して減少するから

$$dN_j = -\nu_j dn \tag{16.5}$$

とかかれる．すると平衡では

$$\sum \nu_j \mu_j = 0 \tag{16.6}$$

である．

いま (15.2) から p_j を j 成分の分圧とすると

$$\mu_j = \tau \log p_j + f_j(\tau) \tag{16.7}$$

となる．ここではわれわれは反応は気相でおこり，各成分は理想気体として扱うことができると仮定した．j 種の分子のモル分率を c_j とすると

$$p_j = c_j p \tag{16.8}$$

であって (16.6) と (16.7) から

$$\begin{aligned}\sum \nu_j \mu_j &= \tau \sum \nu_j \log p_j + \sum \nu_j f_j \\ &= \tau \sum \nu_j \log c_j p + \sum \nu_j f_j = 0\end{aligned} \tag{16.9}$$

となり，

$$\sum \nu_j \log c_j p = -\sum \nu_j f_j/\tau$$

あるいは

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = p^{-\Sigma\nu} A(\tau) \equiv K(p, \tau) \tag{16.10}$$

$$A(\tau) = \exp\{-\sum_j \nu_j f_j/\tau\} \tag{16.11}$$

が得られる．ここで $K(p, \tau)$ を反応の**平衡定数**という．これから圧力と温度が与えられ

ると，積

$$\prod_j c_j^{\nu_j}$$

は一定になることがわかる．この結果は**質量作用の法則**といわれる．これは非常に重要な結果である．

等温定圧の場合に δn の変化によってなされる最小仕事はギブズの自由エネルギーの変化で与えられる．

$$\begin{aligned}\delta W&=-\delta n\sum \nu_j\mu_j\\&=-\delta n(\tau\sum \nu_j \log p_j+\sum \nu_j f_j)\\&=-\delta n\tau[\sum \nu_j \log p_j-\log A(\tau)]\end{aligned} \tag{16.12}$$

等温定圧で吸収される熱量 Q_p はエンタルピー H の変化に等しく，なされる最小仕事はギブズの自由エネルギーに等しい．それゆえ

$$\begin{aligned}\delta Q_p&=\delta(G+\tau\sigma)=\delta\left(G-\tau\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)=-\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\delta G}{\tau}\right)\\&=-\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\delta W}{\tau}\right)\end{aligned} \tag{16.13}$$

(16.12) を用いれば

$$\delta Q_p=-\tau^2\delta n\frac{\partial \log A(\tau)}{\partial\tau}=-\tau^2\delta n\frac{\partial \log K(p,\tau)}{\partial\tau} \tag{16.14}$$

ここで $K(p,\tau)$ は (16.10) で定義されている．この関係は反応熱と平衡定数を結びつけるものである．

いま (16.10) の質量作用の法則の1つの重要な性質に注目しよう．反応

$$H_2+Cl_2 \leftrightarrows 2HCl$$

に対しては

$$\frac{[H_2]\,[Cl_2]}{[HCl]^2}=K(p,\tau)=A(\tau) \tag{16.15}$$

となり，この場合には圧力によらない．ここで [ ] は濃度を示している．しかし反応

$$H+H \leftrightarrows H_2 \tag{16.16}$$

を考えると，この場合には (16.10) から

$$\frac{[H]^2}{[H_2]}=\frac{A(\tau)}{p} \tag{16.17}$$

である．それゆえ低圧では系は大部分水素原子に分解するが，これに反し高圧では水素分子の生成が有利になる．この変化は分子状の水素に有利となる分子の結合エネルギーと粒子数の多い（それゆえ位相空間の取り得る体積の大きな）方が有利となるエントロピーとのせり合いの結果と考えることができる．分子が分解すれば粒子数は増すからである．

17 2 原子分子の熱力学的性質

2原子分子の核の運動には6つの自由度がある．おのおのの核は3つの並進の自由度があり，2つの核があるから全部で6自由度になる．これらの自由度のうちの3つは分子の重心の並進運動に関係している．1つの自由度は核を結ぶ軸にそっての核の振動運動に関するものであり，残りの2自由度は空間での軸の回転に対するものである．軸の方向は2つの球座標 θ, φ で定まる——それゆえ回転運動には2つの自由度がある．

軸のまわりの回転運動について心配するかもしれない——これは回転運動の第3の自由度として数に入るだろうか？ 原則としてはそうなるが，このような運動は電子の角運動量やもっと悪いことには核スピンの高い準位の励起に関係するものである．このような励起には大きなエネルギーが必要であり，通常の温度では一般には起らない．軸のまわりの回転の自由度はもし励起されたならばそれは電子や核スピンが励起されたからである．——2つの核の6つの並進の自由度からは生じない．

古典的には2原子分子の熱容量は重心の並進運動から $3k/2$，回転運動から k，振動運動を線形の調和振動とすればその運動エネルギーから $k/2$，ポテンシャルエネルギーから $k/2$ の寄与が期待される．振動と回転運動とは独立だと仮定する．古典的に期待される全熱容量は $(3/2+1+1/2+1/2)k=(7/2)k$ である．

実験によれば充分高温でのみこの値に近くなる．回転と振動のエネルギーは量子化されるから低温ではこれらの自由度はきかなくなる．並進運動の量子化は普通は問題にはならない．なぜなら並進のエネルギー準位の間隔は密だからである．充分低温では1分子当り $C_v=3k/2$ になると期待される．高温では回転運動が励起されて $C_v=5k/2$ になるであろう．さらに高温では振動運動が励起されて全く古典的な熱容量を与えるであろう．

最初に並進運動について量子化の効果を評価してみよう．1つの粒子が長さ L の線上にあるとする．基底状態では波長は $\lambda_0=2L$ である．第1の励起状態の波長は $\lambda_1=L$．運動量はドゥ・ブローイーの関係で与えられる．

$$p_0=h/2L \qquad p_1=h/L \tag{17.1}$$

エネルギーは $E=p^2/2M$ から得られ

$$E_0=h^2/8ML^2 \qquad E_1=h^2/2ML^2 \tag{17.2}$$

である．$M=10^{-23}g, L=1\text{cm}$ とすると

$$\varDelta E=E_1-E_0=\left(\frac{3}{4}\right)(h^2/2ML^2) \tag{17.3}$$

であるから，並進運動に対する特性温度 Θ_t は

$$\Theta_t=\varDelta E/k\approx 10^{-14}\text{K} \tag{17.4}$$

である．通常の温度と密度では並進の量子化の効果は無視できる．

次に振動運動についての量子化の効果を考えよう．分子は3ミクロン$=10^{14}$ヘルツのスペクトル領域に振動のスペクトル線を示すと仮定する．遷移エネルギーは$h\nu\approx 10^{-12}$ erg であるから振動運動の特性温度は

$$\Theta_v = h\nu/k \approx 10^4\mathrm{K} \tag{17.5}$$

である．この概算は実際の2原子分子（$H_2=6,100$K, $CO=3,070$K, $HCl=4,140$K）と比較すると多少高い値であるが，室温では振動運動は本質的に励起されないものだということは明らかである．

振動の分配関数を求める．

$$Z_\nu = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/\tau} = \frac{1}{1-e^{-h\nu/\tau}} \tag{17.6}$$

ここでエネルギーの零点を$n=0$にとってある．ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = \tau \log\,(1-e^{-h\nu/\tau}) \tag{17.7}$$

エネルギーは

$$U = -\tau^2\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{F}{\tau}\right) = h\nu\frac{1}{e^{h\nu/\tau}-1} \tag{17.8}$$

である．古典領域$h\nu \ll \tau$では

$$Z_v \cong \frac{\tau}{h\nu} \tag{17.9}$$

$$F \cong \tau \log\,(h\nu/\tau) \tag{17.10}$$

$$U \cong \tau \tag{17.11}$$

となる．

いま回転運動の量子化の効果を取り扱おう．回転の第1番目の励起状態の回転エネルギーを見積る．角運動量は$I\omega=\hbar$である．励起エネルギーは

$$\Delta E \approx \frac{1}{2}I\omega^2 \approx \hbar^2/2I \tag{17.12}$$

ここで慣性モーメントは$I=Ma^2\approx 10^{-23}(10^{-8})^2=10^{-39}\mathrm{g\cdot cm^2}$である．それゆえ

$$\Delta E \approx 10^{-15}\ \mathrm{erg}$$

となり，回転運動に対する特性温度Θ_rは

$$\Theta_r = \Delta E/k \approx 10\,\mathrm{K} \tag{17.13}$$

である．これは観測にかかる範囲である．H_2では慣性モーメントは普通小さく，Θ_rはもっと大きな桁になる．それゆえ水素は回転の熱容量の研究に特に便利な気体である．

回転の分配関数を求める．1次元の剛体回転子のエネルギー準位に対する量子力学の解は

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1) \tag{17.14}$$

である．ここでIは重心を通り分子の軸に垂直な1つの軸のまわりの慣性モーメントである．jは$0,1,2,\cdots$の整数をとる．状態jは$2j+1$重に縮重している．すなわち，状態j

は $2j+1$ 倍生じる．分配関数は

$$Z_r=\sum_j (2j+1)\exp\left\{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I\tau}\right\}$$
$$=\sum_j (2j+1)\exp\left\{-\frac{j(j+1)\Theta_r}{\tau}\right\} \tag{17.15}$$

ここでは

$$\Theta_r=\hbar^2/2I \tag{17.16}$$

で表わした．これは先の用い方と k を除いて一致している．

回転の分配関数の和は明確な形では求められない．しかし $\tau\gg\Theta_r$ であれば，和を積分で置き換えられる．

$$Z_r\cong\int_0^\infty (2x+1)e^{-x(x+1)\Theta_r/\tau}dx$$
$$=\int_0^\infty 2xe^{-x^2\Theta_r/\tau}dx \tag{17.17}$$
$$=\frac{\tau}{\Theta_r}$$

ゆえに古典的極限では

$$F\cong\tau\log(\Theta_r/\tau) \tag{17.18}$$

そして

$$U\cong\tau \tag{17.19}$$

となり，予期した結果になる．

完全な分配関数 (17.15) から計算した熱容量を H_2 の実験値と比較したら，2 つの曲線の一致は全くよくないことがわかった．デニスン (Dennison) はこの不一致を説明するのに成功した．彼と同様な考察はすべての同種の核からなる分子に適用されねばならない．

水素の 2 つの原子核は同種粒子であり，核スピン $I=1/2$ をもっている．一対の核は全核スピンが 0 の 1 重項状態か全核スピンが 1 の 3 重項状態をとる．3 つの 3 重項状態と 1 つの 1 重項状態がある．3 重項状態の水素分子はオルト水素と呼ばれ，統計的重みは 3 である．1 重項状態の水素分子はパラ水素と呼ばれ，統計的重みは 1 である．室温で熱平衡にあるときはパラ分子の数の 3 倍のオルト分子が存在する．

オルトとパラ水素の違いによる重要な結果はパウリの原理から生じる．全波動関数は 2 つの陽子の交換に関して反対称でなければならない．振動と電子の項は基底状態では対称である．オルト水素ではスピン関数はこの交換に対して対称であるから，波動関数の回転部分は反対称でなければならない．j が偶数であるか奇数であるかに従って回転の波動関数は対称であるか反対称であることがわかっている．それゆえパウリの原理からオルト水素に対しては奇数の j のみが許されることになる．パラ水素ではスピン関数は反対称であり，それゆえ回転波動関数は対称でなければならない．そして j は偶数値だけをとる．

分配関数をオルトとパラの部分に分けると

$$Z_0=\sum_{j=\text{奇数}}(2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/\tau} \tag{17.20}$$

$$Z_p=\sum_{j=\text{偶数}}(2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/\tau} \tag{17.21}$$

となる．オルト分子の統計的重みはパラ分子の3倍（$=2I+1$）であるから，全分配関数は

$$Z=3Z_0+Z_p \tag{17.22}$$

である．系が常に完全に熱平衡にある（すなわち，観測する時はいつもオルト-パラ反応に関しても，他のすべても平衡にある）とみなされるならば，上式は分子当りの正確な分配関数である．その時にはこの式はどの温度でも――気体が完全にパラにあるような低温においても――適用される．これと反対にオルト-パラ反応が完全に抑制されている場合には，オルトとパラ分子を全く別個のものとして扱わねばならない．この場合には全分配関数を作るときには異なった分子のそれぞれの分配関数の積（和でなく）をとらなければならないから，(17.22) で定義した Z は意味がなくなる．非常に低温では，平衡状態の気体は回転の基底状態 $j=0$ にあるから完全にパラになるであろう．しかしオルトとパラ分子の間に平衡を成り立たせるような触媒をつかわなければ低温でもオルトとパラ分子の数の比を 3:1 としてよいことはすぐにわかるだろう．このような条件の下では熱容量は

$$C_v=\frac{3}{4}C_{vO}+\frac{1}{4}C_{vP} \tag{17.23}$$

で与えられる．この式は適当な条件では実験と一致している．

問題 17.1　重水素（D_2）の回転分配関数を求めよ．核スピンは1である．

問題 17.2　任意の温度におけるオルト-とパラ-水素の平衡の比を与える式を出せ．

18　磁化の熱力学と統計力学

磁気系に対する熱力学の第1法則の表わし方には不必要な多くの混乱がある．われわれはそれを

$$\text{(A)}\quad dQ=dU_A+\mathcal{M}dH \tag{18.1}$$

または

$$\text{(B)}\quad dQ=dU_B-Hd\mathcal{M} \tag{18.2}$$

とかいたりする．ここで $\mathcal{M}$ は磁気モーメントである．この関係は2つとも正しい．相異は dU が（A）と（B）では異なる熱力学系に対して定義されていることである．（A）では dU_A は熱力学系の1部分として場のエネルギーを含まないが，（B）では dU_B は場のエネルギーを含むことがわかる．

パーセル (Purcell) による簡単な例でこのことを明らかにしておこう．（図 18.1）のよ

うに円筒の1部分に気体を閉じこめそれを圧縮したスピリングのついているピストンで区切る．スプリングはピストンに $F=pA$ の力を及ぼす．ここで p は圧力，A はピストンの面積である．図に示した位置からピストンをわずかに動かしても F は一定とみなされる．

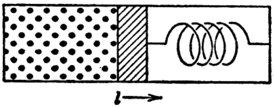


図 18.1 スプリングを取り付けたピストンで円筒の一方に封じ込めた気体

ふつうのように，気体を熱力学系とみなせば，気体を熱したときには

$$dQ=dU_{\text{気体}}+Fdl \tag{18.3}$$

である．ここで Fdl はスプリングをさらに圧縮するときにスプリングになされる仕事である．系をこのように考えることは先の（A）の場合に対応する．しかしながら，熱力学系として気体とスプリングの両方からなるものを考えることもできる．このときには外力は働かないが

$$dQ=dU_{\text{気体}}+dU_{\text{スプリング}} \tag{18.4}$$

になる．

$$dU_{\text{スプリング}}=Fdl \tag{18.5}$$

であるからこの式は（18.3）と一致する．（18.3）と（18.4）に表わされるように，系の内部エネルギーを分ける2つの方法は同じ熱力学的結果をもつことがわかる．たんに表わし方の慣習の違いにすぎない．

そこで磁気エネルギーの問題を考えよう．図18.2のようにまるい断面をもって，長さが直径に比べて非常に長い1対の同軸ソレノイドを考える．

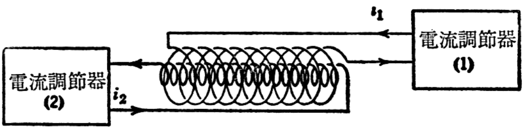


図 18.2 まるい断面をした1対の長い同軸ソレノイド．電流制御によって各電流を思い通りに一定に保ち得ると仮定する．

外側のソレノイドにおける電流 i_1 は一様な磁場

$$H_1=4\pi n_1 i_1/c \tag{18.6}$$

をソレノイド中に生じる．ここで n_1 は単位長さ当りの巻数である．外側のソレノイド自身の磁場エネルギーは

$$U_1=\frac{1}{8\pi}H_1{}^2\Omega_1 \tag{18.7}$$

である．Ω_1 はソレノイドの体積である．

内側のソレノイドにおける電流 i_2 は一様な磁場

$$H_2=4\pi n_2 i_2/c \tag{18.8}$$

を作り，内側のソレノイド自体の磁場エネルギーは

$$U_2=\frac{1}{8\pi}H_2^2\Omega_2 \tag{18.9}$$

である．電流 i_1 と i_2 が同時に流れるときには内側のソレノイドにおける磁場は H_1+H_2 である．2つのソレノイドの間の体積 $\Omega_1-\Omega_2$ における磁場はやはり H_1 であるから，結合したソレノイドの全磁場エネルギーは

$$\begin{aligned} U_{全}&=\frac{1}{8\pi}[H_1^2(\Omega_1-\Omega_2)+(H_1+H_2)^2\Omega_2] \\ &=U_1+U_2+\frac{1}{4\pi}H_1H_2\Omega_2 \end{aligned} \tag{18.10}$$

である．右辺の最後の項はこの場合ソレノイドの間の相互作用のエネルギー U_{12} となる．

内側のソレノイドは磁化

$$M=H_2/4\pi \tag{18.11}$$

をもった円筒形の磁性体とみなすことができる．それゆえ相互作用エネルギーは

$$U_{12}=H_1\mathcal{M} \tag{18.12}$$

と表わされる．ここで磁気モーメントは $\mathcal{M}=\Omega_2 M$ である．(18.12) は容易に一般化され，

$$U_{12}=\boldsymbol{H}_1\cdot\boldsymbol{\mathcal{M}} \tag{18.13}$$

とかける．

いま電流調整器によってなされる仕事を計算しよう．$\mathcal{M}$ が増加する間 i_1 が一定に保たれるならば，i_1 は逆起電力

$$V=-\frac{1}{c}\frac{d\varphi}{dt} \tag{18.14}$$

に対して仕事をしなければならない．ここで φ は磁束である．i_1 が一定のときになされる仕事は

$$\begin{aligned} -i_1\int V dt&=\frac{i_1n_1l}{c}\varDelta\varphi=\frac{4\pi i_1 n_1}{c}\varDelta\mathcal{M} \\ &=H_1\varDelta\mathcal{M} \end{aligned} \tag{18.15}$$

になる．同様な理由で，H_1 が変化する時に $\mathcal{M}$ が一定に保たれるならば，第2の電流調整器によってなされる仕事は $\mathcal{M}\varDelta H_1$ になる．全仕事量に対する表示は

$$\varDelta(H_1\mathcal{M})=H_1\varDelta\mathcal{M}+\mathcal{M}\varDelta H_1 \tag{18.16}$$

である．

さて (18.1) と (18.2) で述べた熱力学の第1法則に戻ろう．U_B は系のエネルギーの一部として U_{12} を含むように定義し，これに反し U_A は含まないとすると

$$U_A=U_B-\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{\mathcal{M}} \tag{18.17}$$

（B）の選択に対しては外部からなされる仕事は，(18.15) に従って，$\boldsymbol{H}\cdot d\mathcal{M}$ である．これは第1の電流調整器によってなされる仕事である．このように

$$dU_B=dQ+\boldsymbol{H}\cdot d\mathcal{M} \tag{18.18}$$

いま (18.17) から

$$dU_A=dU_B-\boldsymbol{H}\cdot d\mathcal{M}-\mathcal{M}\cdot d\boldsymbol{H} \tag{18.19}$$

であり，それゆえ

$$dU_A=dQ-\mathcal{M}\cdot d\boldsymbol{H} \tag{18.20}$$

となる．磁気モーメントが常に磁場に平行だとすれば，選択（A）に対しては p と V を含むすべての熱力学的関係を次の規則

$$\begin{aligned} p &\to \mathcal{M} \\ V &\to H \end{aligned} \tag{18.21}$$

によって $\mathcal{M}$ と H を含む関係に写し換えることができる．この規則では熱力学の示強変数と示量変数の位置が入れ換わっていることに注意すべきである．選択（A）に対しては

$$\text{エンタルピー：}H\equiv U+\mathcal{M}\cdot\boldsymbol{H} \tag{18.22}$$

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー：}F\equiv U-\tau\sigma \tag{18.23}$$

$$\text{ギブズの自由エネルギー：}G\equiv U-\tau\sigma+\mathcal{M}\cdot\boldsymbol{H} \tag{18.24}$$

となる．

物質のハミルトニアンからエネルギー固有値が与えられ，これの適当なアンサンブル平均をとることによってエネルギー U_A が計算される．エネルギー固有値は，もちろん分光学的振動数と直接に関連するものであり，このために U_A はしばしば系の“分光学的エネルギー”といわれる．U_A は分配関数

$$Z=\sum e^{-E_i(H)/\tau} \tag{18.25}$$

からふつうのやり方で直接求められる．ここで $E_i(H)$ はハミルトニアン $\mathcal{H}(H)$ の固有値であり，物質のハミルトニアンは一般に磁場の強さに依存する．ふつうの分配関数と U_A とは直接関連があるので，U_A を用いることが多い．

次に理想的な常磁性体が断熱的に磁化されるならば

$$U_A(H)=U_A(0)-\mathcal{M}\cdot\boldsymbol{H} \tag{18.26}$$

となることを示そう．これは孤立した永久双極子の系では

$$E_i(H)=E_i(0)-\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{H} \tag{18.27}$$

であることからあまり意外なことではない．ここで $\boldsymbol{\mu}_i$ は i 番目の状態の磁気モーメントである．さらに

$$\mathcal{M}=\tau\frac{\partial}{\partial H}\log Z=-(\partial F(H,T)/\partial H)_\tau \tag{18.28}$$

である．これは

$$\tau\frac{\partial}{\partial H}\log\sum e^{-[E_i(0)-\mu_i H]/\tau}=\{\sum\mu_i e^{-[E_i(0)-\mu_i H]/\tau}/Z\} \tag{18.29}$$

であるからである．

U_B を定義する１つの特徴は理想常磁性体に対しては，U_B は温度一定のとき磁場によらないことである．この事実は理想気体のエネルギーと類似であって有用である．理想常磁性体とは磁化が H/T のみの関数であるものとして定義される．このような関数依存はしばしば互いに相互作用のない孤立したスピン系に対して見出される．(18.18) から

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_\tau=\tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial H}\right)_\tau+H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau \tag{18.30}$$

であるが，すべての示量変数は単位体積についてとってある．M は磁化である．またマクスウェルの熱力学的関係から

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial H}\right)_\tau=\left(\frac{\partial M}{\partial\tau}\right)_H \tag{18.31}$$

である．

それゆえ

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_\tau=\tau\left(\frac{\partial M}{\partial\tau}\right)_H+H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau \tag{18.32}$$

$M=f(H/\tau)$ とすれば，

$$\left(\frac{\partial M}{\partial\tau}\right)_H=-Hf'/\tau^2 \qquad \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau=f'/\tau \tag{18.33}$$

であるから，理想常磁性体に対しては (18.32) から

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_\tau=0 \tag{18.34}$$

となる．理想常磁性体に対しては $U_A(0)=U_B(0)=U_B(H)$ なので，(18.17) から

$$U_A(H)=U_A(0)-\boldsymbol{H}\cdot\mathcal{M} \tag{18.35}$$

ボーア-ヴァンルーエン (Bohr-van Leeuwen) **の定理**　この注目すべき定理ののべていることは古典的なボルツマン統計が力学的な系に完全に適用される場合には磁化率が０になることである．この定理のいくつかの証明はヴァン・ヴレック (Van Vleck) の著書に与えられているが，議論の本質は簡単に述べることができる．一般性を損うことなく，デカルト座標系に限ることができる．磁場中のハミルトニアンは (1.28) に示されるように

$$\frac{1}{2M}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 \tag{18.36}$$

の形でのみ磁場を含む．ここで $\boldsymbol{p}$ は正準運動量で $\boldsymbol{A}$ はベクトルポテンシャルである．磁場のあるときの正準運動量は

$$p_x=M\frac{dx}{dt}+\frac{e}{c}A_x \tag{18.37}$$

であるから，(18.36) は

$$\frac{1}{2}M(dx/dt)^2 \tag{18.38}$$

となり，これは磁場をふくまない．このようにして全分配関数を磁場には独立の形に変換することができる．ヤコビアンを計算すると位相空間の体積要素は $\boldsymbol{p}\to\boldsymbol{p}-e\boldsymbol{A}/c$ の変換に不変であることが容易に示される．このことからエネルギーは磁場に独立であることがわかり，これから磁気モーメントは0になる．

ボーア-ヴァンルーエンの定理は各原子がスピン角運動量 $I\hbar$ をもっている系に対してはどう適用したらよいだろうか？ このような系は一般には常磁性であり，定理が予言するように非磁性であることはない．このジレンマをとくには古典的な系は一定の量子化されたスピンを持たないことを指摘すればよい．スピンを量子化することで問題を完全に古典的に扱うという要求を破っている——その場合にはこの定理は適用されない．

一般的な磁化率の定理（弱い磁場について） カークウッド（Kirkwood），フレーリッヒ（Fröhlich）およびプライス（Price）によって与えられた磁化率の定理は統計的な方法の興味ある例を示すものである．**常磁性体**の全系のエネルギーレベル E_i を，系の磁気モーメントの z 成分 $\mathcal{M}_z$ の固有値 m によって分類する．反磁性効果は無視する．その場合には

$$Z=\sum_m Z_m \tag{18.39}$$

ここで

$$Z_m=\sum e^{-E/\tau} \tag{18.40}$$

で分配関数和 Z_m はモーメント m の状態についてだけとる．z 方向に弱い磁場 H がある場合には，H^2 の効果を無視すれば，状態のエネルギーは $E(0)-mH$ になる．従って

$$Z_m(H)=Z_m(0)e^{mH/\tau} \tag{18.41}$$

および

$$Z(H)=\sum_m Z_m(0)e^{mH/\tau} \tag{18.42}$$

である．また

$$\overline{\mathcal{M}_z}=\sum_m mZ_m(H)/Z(H) \tag{18.43}$$

で与えられる．弱い磁場では

$$e^{mH/\tau}\cong 1+(mH/\tau)+\cdots, \tag{18.44}$$

となり，

$$\sum_m mZ_m(H)\cong\sum_m\,[mZ_m(0)+(m^2H/\tau)Z_m(0)+\cdots] \tag{18.45}$$

上式の右辺の最初の項は m の奇関数であるから0になる．そこで，H の位まででは

$$\overline{\mathcal{M}_z}=\sum_m\,(Hm^2/\tau)Z_m(0)/Z(0) \tag{18.46}$$

そこで，$H=0$ における，単位体積当りの磁化率は

$$\chi=\overline{M_z}/H=\overline{M_z{}^2}/\tau \tag{18.47}$$

となる．これが定理である．

初歩的な応用としてランジュバン-ブリユアン (Langevin–Brillouin) の磁化率の式が得られる．n 番目の原子の磁気モーメントの z 成分を μz_n とする．ここで z_n はスピンが 1/2 の問題では ± 1 の固有値をとる．従って

$$\overline{M_z^2}=\mu^2\overline{(\sum_n z_n^2+\sum_{m,n}{}' z_m z_n)}=N\mu^2 \tag{18.48}$$

となる．なぜなら磁場がないところでは，異った原子のスピンは相関がないから

$$\overline{z_m z_n}=\delta_{mn} \tag{18.49}$$

であるからである．このようにして，(18.47) と (18.48) から

$$\chi=N\mu^2/\tau \tag{18.50}$$

という一般的な結果を得る．

近接した原子間にスピンに依存する相互作用のある場合には，スピン間に相関が生ずる．この場合にこの定理を応用することは重要である．

量子力学的な考察　ハミルトニアン

$$\mathcal{H}=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 \tag{18.51}$$

を考える．磁気モーメントの演算子は

$$\mu_z=\frac{e}{2c}(xv_y-yv_x) \tag{18.52}$$

で定義される．

そこでまず，エネルギーが対角化されている表示では，磁気モーメントの期待値が

$$\langle n|\mu_z|n\rangle=-\frac{\partial E_n}{\partial H_z} \tag{18.53}$$

で与えられることを証明しよう．

$$A_x=-\frac{1}{2}Hy,\qquad A_y=\frac{1}{2}Hx,\qquad A_z=0 \tag{18.54}$$

のゲージを用いるのが便利である．すると，正準運動量の定義を用いれば，

$$\begin{aligned}-\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial H}&=-\frac{1}{m}\left(p_x+\frac{eH}{2c}y\right)\left(\frac{ey}{2c}\right)+\frac{1}{m}\left(p_y-\frac{eH}{2c}x\right)\left(\frac{ex}{2c}\right)\\&=\frac{e}{2c}(xv_y-yv_x)\end{aligned} \tag{18.55}$$

従って

$$\begin{aligned}\mu_z=-\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial H}&=\frac{e}{2mc}(xp_y-yp_x)-\frac{e^2H}{4mc^2}(x^2+y^2)\\&=\frac{e}{2mc}L_z-\frac{e^2H}{4mc^2}(x^2+y^2)\end{aligned} \tag{18.56}$$

には常磁性と反磁性の寄与を含んでいる．最後にファインマン (Feynman) の定理† (脚注次頁) によって

$$-\frac{\partial E_n}{\partial H}=\left\langle n\left|-\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial H}\right|n\right\rangle=\langle n|\mu_z|n\rangle \tag{18.57}$$

となる．これは (18.28) の結果が正しいことを厳密を示したものである．さらに

$$\mu=\tau\frac{\partial}{\partial H}(\log \mathrm{Tr}\, e^{-\mathcal{H}/\tau}) \tag{18.58}$$

と表わすことができること示しておく．ここで Tr はトレースを表わす．

問題 18.1 磁場が断熱的に変化する場合には，理想常磁性体の磁化は一定であることを示せ．

問題 18.2 (a) $M=f(H/T)$ のとき磁化のエントロピー $S(H,T)-S(0,T)$ の式を求めよ．

(b) $M=CH/T$ のときの磁化のエントロピーを計算せよ．C はキュリー常数である．

問題 18.3 電気分極に対しては単位体積あたり

$$dU_B=\boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{P}$$

であることを示せ．

問題 18.4 宇宙空間の中で表面に電荷 Q をもつ独立な球状の粉塵粒子の系が磁場Hの下で熱平衡にあるとする．磁気モーメントの磁場方向の成分の集合平均に対する古典的な式を求めよ．

参考文献

V. Heine, Proc. Cambridge Phil. Soc. **52**, 546 (1956)

E.A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London **A155**, 49, 70 (1936)

J.H. ヴァン・ヴレック，小谷，神戸訳，物質の電気分極と磁性，吉岡書店 (The theory of electric and magnetic susceptibilities, Clarendon Press,Oxford, 1932)，第 24 節

P.J. Price, Phys. Rev. **97**, 259 (1955)

碓井恒丸，熱学 1 (朝倉物理学講座第 9 巻，1966 朝倉) 第 4 節

F. マンドル，和田八三久他訳，統計物理学 I (マンチェスター物理学シリーズ) 1975，共立出版 1.4 節

C. キッテル，山下次郎．福地充訳，熱物理学 (Thermal Physics) 1971，丸善，22 および 23 節

---

†[訳注] Feynman の定理．ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は H をパラメターとして含む．$\mathcal{H}$ の固有値を E_n 固有関数を $\varphi_n(H)$ とすると $E_n=\langle\varphi_n|\mathcal{H}|\varphi_n\rangle$

$$\frac{\partial E_n}{\partial H}=\langle\varphi_n\left|\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial H}\right|\varphi_n\rangle+\langle\frac{\partial\varphi_n}{\partial H}|\mathcal{H}|\varphi_n\rangle+\langle\varphi_n|\mathcal{H}|\frac{\partial\varphi_n}{\partial H}\rangle$$

である．ところが $\mathcal{H}$ はエルミートであって φ_n はその固有関数であるから，第 2，第 3 項はそれぞれ

$$E_n\langle\frac{\partial\varphi_n}{\partial H}\Big|\varphi_n\rangle,\qquad E_n\langle\varphi_n\Big|\frac{\partial\varphi_n}{\partial H}\rangle$$

となる．φ_n は規格化されているから，この和は 0 である．従って

$$\frac{\partial E_n}{\partial H}=\langle\varphi_n\left|\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial H}\right|\varphi_n\rangle$$

19 フェルミ-ディラック (Fermi-Dirac) 分布

共通の体積の中を動くことができ，相互作用がなく互いに独立で，反対称統計に従う同種粒子の系を考える．すなわち，スピンが半整数のものでパウリの原理に従って，全波動関数はどの2つの粒子の交換に対しても反対称であるとする．粒子間に相互作用がないと仮定したので，体積 V の中の1粒子のエネルギー状態 ϵ_i を用いて系を議論するのが便利である．固有状態 ϵ_i にある粒子数 n_i を決めることによって系を記述する． i は単一の状態を表わすもので，同じエネルギーの縮退した状態を表わすことのないように，ϵ_i を分類する．

上のようなモデルでは，パウリの原理から $n_i=1,0$ の値だけが許される．これは，もちろん，1つの状態は1つ以上の同じ粒子で占めることはできないというパウリの原理の基本的な記述そのものである．

系の分配関数は，$\sum_i n_i=N$ の条件の下で，

$$Z=\sum_{\{ni\}}\exp(-\sum n_i\epsilon_i/\tau) \tag{19.1}$$

である．指数関数の中の $\sum$ は系のすべての1粒子状態についてとる．$\{n_i\}$ は n_i の値の取り得る組を表わしており，$\sum_{\{ni\}}$ はこのようなすべての組にわたるものである．各々の n_i は0または1のどれかである．例として2つの状態 ϵ_1 と ϵ_2 をもつ系を考えよう．指数の上の和は

$$\exp\{-(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2)/\tau\}$$

であって，$\{n_i\}$ についてのもう1つの和をとると

$$Z=\exp\{-(0\epsilon_1+0\epsilon_2)/\tau\}+\exp\{-(1\epsilon_1+0\epsilon_2)/\tau\}+\exp\{-(1\epsilon_1+1\epsilon_2)/\tau\} \tag{19.2}$$

となる．しかしここには $n_1+n_2=N$ の条件が含まれていない．$N=1$ にとれば

$$Z=\exp\{-(\epsilon_1/\tau)\}+\exp\{-(\epsilon_2/\tau)\} \tag{19.3}$$

となる．

多くの状態と多くの粒子が存在する系に対しては，$\sum n_i=N$ の条件を解析的に考慮することはむずかしい．ダーウィン (Darwin) とファウラー (Fowler) はこの問題を扱う方法を発展させたが彼らの方法はファウラー，シュレーディンガー (Schrödinger)，テルハール (ter Haar) の本にあるのでここでは議論しないことにする．この方法より大きなカノニカル集合を用いた方が便利である．それに対してはこの条件はいらないからである．大きな分配関数に対しては

$$\mathcal{Z}=\sum_{\{ni\}}\exp\{(\mu\sum n_i-\sum n_i\epsilon_i)/\tau\}$$
$$=\sum_{\{ni\}}\exp\{\sum(\mu-\epsilon_i)n_i/\tau\} \tag{19.4}$$

であり，それゆえ

$$\mathcal{Z}=\sum_{\{n_i\}}\prod_i e^{(\mu-\epsilon_i)n_i/\tau} \tag{19.5}$$

である．(19.5) の $\sum$ と $\prod$ の順序は逆にしてよいことが容易にわかる．すると $\sum$ の意味が $\{n_i\}$ から $n_i=0,1$ に全く変ることに注意する．一方の順序で生ずるすべての項は他の順序に対しても起こるであろう．このことは一見したところ容易にはわからないかも知れないが事実である．そのときには

$$\mathcal{Z}=\prod_i\sum_{n_i=0,1}e^{(\mu-\epsilon_i)n_i/\tau}=\prod_i\sum_{n_i=0,1}x_i^{n_i} \tag{19.6}$$

ここで

$$x_i=e^{(\mu-\epsilon_i)/\tau} \tag{19.7}$$

である．

ところが，大きな分配関数の定義から，

$$\mathcal{Z}=e^{-\Omega/\tau}=\sum_N e^{(\mu N-E)/\tau} \tag{19.8}$$

であるから

$$\Omega=-\tau\log\mathcal{Z}=-\tau\sum_i\log\left(\sum_{n_i}x_i^{n_i}\right)=\sum_i\Omega_i \tag{19.9}$$

$$\Omega_i=-\tau\log\sum_{n_i}x_i^{n_i} \tag{19.10}$$

となる．n_i は 0, 1 に限られているから

$$\Omega_i=-\tau\log(1+x_i) \tag{19.11}$$

である．さて

$$\bar{N}=-(\partial\Omega/\partial\mu)_{\tau,V}=-\sum_i(\partial\Omega_i/\partial\mu) \tag{19.12}$$

であるから $\bar{N}=\sum_i\bar{n}_i$ と比較すれば

$$\bar{n}_j=-\frac{\partial\Omega_j}{\partial\mu}=\frac{1}{e^{(\epsilon_j-\mu)/\tau}+1} \tag{19.13}$$

とするのが正しいだろう．この主要な結果を次に直接に証明しよう．平均値の定義から

$$\bar{n}_j=\left[\sum_{\{n_i\}}n_je^{\Sigma(\mu-\epsilon_i)n_i/\tau}\right]\Big/\left[\sum_{\{n_i\}}e^{\Sigma(\mu-\epsilon_i)n_i/\tau}\right] \tag{19.14}$$

である．これは (19.6) の形を用いて簡単化すると，

$$\bar{n}_j=\frac{x_j\prod_{i\neq j}(1+x_i)}{\prod_i(1+x_i)}=\frac{x_j}{1+x_j} \tag{19.15}$$

すなわち

$$\bar{n}_j=\frac{1}{e^{(\epsilon_j-\mu)/\tau}+1} \tag{19.16}$$

となり，(19.13) と一致する．これがフェルミ-ディラック分布則である．しばしばこれを $f(\epsilon)$ で表わす．ここで f はエネルギー ϵ の状態が占有される確率である．

$$\boxed{f(\epsilon)=\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1}} \tag{19.17}$$

μが化学ポテンシャルであることはここまでの導き方からわかるだろう．しばしばμはフェルミ準位，または自由電子気体に対してはフェルミエネルギーE_Fと呼ばれる．

古典的な極限 ϵが充分に大きなところでは$(\epsilon-\mu)/\tau\gg1$であり，この極限では

$$f(\epsilon)\cong e^{(\mu-\epsilon)/\tau} \tag{19.18}$$

となる．これはボルツマン分布にほかならない．フェルミディラック分布の高エネルギーの尾部はボルツマン分布に類似している．

すべてのエネルギー$\epsilon\geqq0$に対してボルツマン分布の近似が正しくなる条件は

$$e^{-\mu/\tau}\gg1 \tag{19.19}$$

である．ところで理想気体に対しては (9.24) の結果が得られている．

$$e^{-\mu/\tau}=\frac{V/N}{\lambda^3} \tag{19.20}$$

それゆえ古典的な極限が成り立つためには粒子当りの体積が熱の波長を1辺とする体積よりずっと大きくなければならない．

古典的には数値であらわすと

$$e^{-\mu/\tau}=\frac{0.026M^{3/2}T^{5/2}}{p} \tag{19.21}$$

となる．ここでMは原子質量単位 ($O^{16}=16$) での分子量であり，pは気圧を単位とした圧力である．標準状態の空気に対しては右辺は$\approx10^6$で，完全に古典的な領域にある．4K，1気圧のヘリウム気体では~7.5で，古典的とはなりがたい．300Kの金属中の電子に対しては$\sim10^{-4}$で，古典的な近似は完全に役に立たない．この場合にはμを計算するのに(19.21)を用いることはできないが，古典分布が成り立たないことを注意するためにそれを用いた．古典的な分布が成り立たないところでは分布は**縮退**しているという．

フェルミ-ディラック分布の性質 縮退したフェルミ気体に対する分布関数 (19.17) とエネルギーとの関係を$T=0$と$T\ll T_F\equiv\mu/k\equiv E_F/k$の温度について，図19.1に示す．フェルミ温度$T_F$とフェルミエネルギー$E_F$とは上に述べた式で定義される．$\epsilon=\mu$のときに$f=1/2$となることに注意しておこう．$T=0$に対する分布は$\epsilon=\mu_0$で急激に切れるが，有

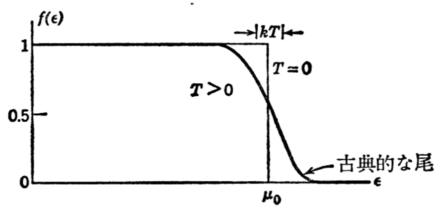


図 19.1 絶対零度と$kT\ll\mu$の低温でのフェルミ-ディラック分布関数，$T=0$でのフェルミ準位μ_0が示されている．低温でのフェルミ準位はμ_0とはわずかだけ異なる．

限の温度では数 kT の範囲に拡がる．$\epsilon-\mu\gg\tau$ の高エネルギーでは分布は古典的な形をとる．

理想フェルミ気体において低温では μ の温度依存は無視されることが多いけれども，もともと化学ポテンシャルの値は温度の関数である．$\mu(\tau)$ を決めることは統計力学の問題で最もめんどうな事柄である．特にイオン化の問題においてそうである．μ は本質的には規格化因子であり，その値は粒子の全数が正しく出て来るように選ばれなければならないことに注意する．低温における f についての重要な解析的性質は $-\partial f/\partial\epsilon$ がデルタ関数で近似されることである．ディラックのデルタ関数 $\delta(x-a)$ の主要な性質を思い出しておこう．

$$\int_{-\infty}^{\infty}F(x)\delta(x-a)dx=F(a) \tag{19.22}$$

次に積分

$$\int_0^{\infty}F(\epsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial\epsilon}\right)d\epsilon$$

を考えよう．低温では $-\partial f/\partial\epsilon$ は $\epsilon\cong\mu$ で非常に大きく，その他のところでは小さい．$F(\epsilon)$ がこの近辺で急激に変化しなければ $F(\mu)$ で置き換えられる．そこで積分は

$$F(\mu)\int_0^{\infty}\left(-\frac{\partial f}{\partial\epsilon}d\epsilon\right)=F(\mu)\Big[f(\epsilon)\Big]_{\infty}^{0}=F(\mu)f(0) \tag{19.23}$$

になる．しかし低温では $f(0)\cong1$ であるから

$$\int_0^{\infty}F(\epsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial\epsilon}\right)d\epsilon\cong F(\mu) \tag{19.24}$$

となり，(19.22) と同様な結果になる．

問題 19.1　(14.26) の結果

$$\sigma=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\tau}\right)_{V,\mu}$$

と (19.11) 式

$$\Omega_i=-\tau\log\left[1+e^{(\mu-\epsilon_i)/\tau}\right]$$

を用いて，フェルミ粒子に対しては

$$\sigma=-\sum_j\left[n_j\log n_j+(1-n_j)\log(1-n_j)\right] \tag{19.25}$$

となることを示せ．

20　自由電子ガスの低温における比熱

エネルギー等分配の原理に従えば，金属内の伝導電子は古典的な電子ガスとみなすと金属の比熱に $3Nk/2$ の寄与をするはずである．実際には室温においては比熱に対する電子

の寄与は古典的な値の1%位にしかならない．さらに，測定の結果によれば金属の比熱に対する電子の寄与は温度に無関係ではなく，絶対温度に比例する．この観測結果は古典論では全く説明できないが，量子統計力学とは一般に良く一致する．

先ず縮退したフェルミ-ガスの内部エネルギーと比熱の温度依存についての簡単な定性的議論をしよう．図19.1でフェルミ分布はフェルミ準位のまわりの $\approx kT$ の幅にわたって広がっていることを知った．このことは絶対零度から熱せられたときにN個の電子のうち $\approx NT/T_F$ の部分がエネルギーの増加があることを意味している．この部分のエネルギー増加の平均は $\approx kT$ であるから

$$U(T)\approx NkT^2/T_F \tag{20.1}$$

そして

$$C_v=\partial U/\partial T\approx NkT/T_F \tag{20.2}$$

となる．

多くの金属の電子の比熱は (20.2) に示されたように T に比例する．次に T_F の値を求めよう．後に示す (20.23) の結果を用いると，$N=10^{23}$ electrons/cm^3 に対しては

$$E_F=kT_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2N)^{2/3}\approx\frac{(10^{-27})^2}{10^{-27}}(10^{24})^{2/3}\approx 10^{-11}\text{ ergs} \tag{20.3}$$

これから

$$T_F\approx 10^5\text{K} \tag{20.4}$$

となる．縮退温度がこのように高くなることが，(20.2) にみられるように，通常の金属では比熱への電子の寄与が小さいことを示している．

今度は自由電子ガスの比熱の線形の項を，ブランケンベクラー (Blankenbecler) の方法†を用いて，正確に求めてみる．関数

$$f(x-y)=\frac{1}{e^{(x-y)}+1} \tag{20.5}$$

を考える．われわれが求めたいのは

$$\mathcal{I}(y)=\int_0^\infty h(x)f(x-y)dx \tag{20.6}$$

である．すなわち，フェルミ分布 $f(x-y)$ に対する $h(x)$ の積分を必要としている．新たに不定積分

$$H(x)=\int h(x)dx \tag{20.7}$$

を導入し，(20.6) を部分積分する．

$$\mathcal{I}(y)=[H(x)f(x-y)]_0^\infty-\int_0^\infty H(x)f'(x-y)dx \tag{20.8}$$

---

† R. Blankenbecler, Am. J. Phys. **25**, 279 (1957). ふつうの方法は C. Kittel, 山下二郎他訳, 固体物理学入門(上)(下), 丸善, (Introduction to solid state physics (4th ed.), Wiley, New York, 1956), 第10章を見よ．

$x'=x-y$ と置くと

$$\mathcal{I}(y)=[H(x)f(x-y)]_0^\infty-\int_{-y}^{\infty}H(x'+y)f'(x')dx' \tag{20.9}$$

次に演算子表示

$$\delta=\frac{\partial}{\partial y} \tag{20.10}$$

を導入し，$H(x'+y)$ を $H(y)$ のまわりでテイラー級数展開すると

$$\begin{aligned}H(x'+y)&=H(y)+x'\delta H(y)+\frac{(x'\delta)^2}{2!}H(y)+\cdots\\&=e^{x'\delta}H(y)\end{aligned} \tag{20.11}$$

で表わされる．次に (20.9) の積分の下限 $-y$ が $-\infty$ で置き換えられると仮定する．この仮定は $-\partial f/\partial\epsilon$ が ϵ の負のところでは非常に小さくなければならないことを意味している．$\tau\ll\mu$ の温度ではこの仮定は非常に良く満足される．さらに，われわれの主な関心は $x=0$ で 0 になるような関数 $H(x)$ である．それゆえ，(20.9) と (20.11) を用いると，

$$\mathcal{I}(y)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dx'e^{x'}}{(e^{x'}+1)^2}e^{x'\delta}H(y) \tag{20.12}$$

を得る．$\eta=e^{x'}$ で表わすと

$$\mathcal{I}(y)=\int_0^\infty d\eta\frac{\eta^\delta}{(\eta+1)^2}H(y) \tag{20.13}$$

となる．η についての積分はベータ関数 $\mathrm{B}(1+\delta,1-\delta)$ であり，その値は Γ 関数で表わすと，Γ 関数の等式を用いて

$$\frac{\Gamma(1+\delta)\Gamma(1-\delta)}{\Gamma(2)}=\pi\delta\csc\pi\delta \tag{20.14}$$

となる．(20.14) の右辺をベキ級数に展開すると

$$\begin{aligned}\mathcal{I}(y)&=\left[1+\frac{\pi^2}{6}\delta^2+\frac{7\pi^4}{3\cdot5!}\delta^4+\cdots\right]H(y)\\&=\left[1+\frac{\pi^2}{6}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{7\pi^4}{3\cdot5!}\frac{\partial^4}{\partial y^4}+\cdots\right]H(y)\end{aligned} \tag{20.15}$$

となる．

まず系の粒子数を計算しよう．このためにはエネルギーの幅を 1 にとった時その中にある状態の数（状態密度）をフェルミ-ディラック分布について積分しなければならない．

$$\bar{N}=\int_0^\infty g(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon, \tag{20.16}$$

ここで $g(\epsilon)$ は状態密度であって，後にわかるように

$$g(\epsilon)=C\epsilon^{1/2} \tag{20.17}$$

$$C=(2I+1)(2\pi V/h^3)(2M)^{3/2} \tag{20.18}$$

である．それゆえ (20.6) と (20.7) から，$x=\epsilon/\tau, y=\mu/\tau$ とすると

$$H(x)=\tau^{3/2}\int g(\epsilon/\tau)d(\epsilon/\tau)=\frac{2}{3}C\epsilon^{3/2} \tag{20.19}$$

そして

$$H(y)=\frac{2}{3}C\mu^{3/2} \tag{20.20}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}H(y)=\frac{1}{2}C\mu^{-1/2}\tau^2 \tag{20.21}$$

となる．そこで，(20.15) と (20.16) から

$$N=\frac{2}{3}C\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2+\cdots\right] \tag{20.22}$$

また $\tau=0$ では

$$N=\frac{2}{3}C\mu_0{}^{3/2} \tag{20.23}$$

となる．それゆえ

$$\mu=\mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\mu_0}\right)^2+\cdots\right] \tag{20.24}$$

温度が高くなればフェルミ準位はわずかだけ低くなることがわかる．

次にエネルギーを計算する．ここでは

$$H(x)=\tau^{5/2}\int(\epsilon/\tau)g(\epsilon/\tau)d(\epsilon/\tau)=\frac{2}{5}C\epsilon^{5/2} \tag{20.25}$$

そして

$$H(y)=\frac{2}{5}C\mu^{5/2} \tag{20.26}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}H(y)=\frac{3}{2}C\tau^2\mu^{1/2} \tag{20.27}$$

である．従って

$$U=\frac{2}{5}C\mu^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2+\cdots\right] \tag{20.28}$$

そして，(20.23) と (20.24) を用いると，

$$U=\frac{3}{5}N\mu_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\mu_0}\right)^2+\cdots\right] \tag{20.29}$$

となる．これが内部エネルギーに対する求めようとした結果である．μ と μ_0 の差が結果にあらわれていることに注意する．比熱は τ の1次までとると，

$$C_v=\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{\pi^2}{2}Nk\frac{\tau}{\mu_0}=\frac{\pi^2}{2}Nk\frac{T}{T_F} \tag{20.30}$$

で与えられる．比熱は始めのうちは T に比例する．

状態密度　ここで体積 V の中にあるスピン I で質量 M の自由粒子気体に対して，エネルギー幅 $d\epsilon$ にある状態の数を与える (20.17) の結果

$$g(\epsilon)d\epsilon=(2I+1)(2\pi V/h^3)(2M)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon \tag{20.31}$$

を導いておこう．10節で示されるように，$dp_xdp_ydp_z$ の範囲にある1粒子状態の数は

$$(2I+1)Vdp_xdp_ydp_z/h^3$$

である．p の近く dp の幅の中にある状態の数は

$$(2I+1)V4\pi p^2dp/h^3$$

となる．いま $2M\epsilon=p^2$, $\frac{1}{2}(2M/\epsilon)^{1/2}d\epsilon=dp$ であるから

$$g(\epsilon)d\epsilon=(2I+1)(2\pi V/h^3)(2M)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon \tag{20.31}$$

となり，これが求めようとした結果である．この結果は本書の後の部分でもいろいろと異なった問題に関連して用いられる．

問題 20.1　フェルミ気体について粒子当りの運動エネルギーが絶対零度では

$$E_{\mathrm{kin}}=\frac{3}{5}\mu_0$$

となることを直接に示せ．

問題 20.2　（a）自由電子のフェルミ気体に対して，単位体積当りの粒子数を N とすると，

$$\mu_0=(\hbar^2/2m)(3\pi^2N)^{3/2}$$

であることを直接に示せ．（b）$T=0\,\mathrm{K}$ における圧力を求めよ．

問題 20.3　金属では電子の取り得るエネルギー状態は連続ではなく，帯に分かれる．金属が N 個の陽イオンを含むときには各帯は $2N$ 個の状態をとる．これらの状態のエネルギーを ϵ_i とする．（a）1つの帯のすべての ϵ_i が電子で占められているときには，それらの電子は金属の熱的性質に低温においては何も寄与しないことを示せ．（b）これらの状態のうち $2N-N'$ 個が占められているときには，それらの電子による金属の熱的性質への寄与はこの帯の中のエネルギー $(-\varepsilon')$，化学ポテンシャル $(-\mu)$ の N' 個の電子の気体と同じであることを示せ．ここで μ は実際の電子の化学ポテンシャルである．

問題 20.4　$g(\epsilon)$ を状態密度とすれば，$g(\epsilon)$ が ϵ の複雑な関数だとしても

$$C_v=\frac{\pi^2}{3}k^2Tg(\mu_0)$$

が $T\ll\mu_0$ におけるフェルミ粒子の気体の比熱となることを示せ．

問題 20.5　自由電子ガスのスピン常磁性磁化率は $\tau\ll\mu_0$ では温度に関係しないことを示せ．

21　ボース-アインシュタイン分布とアインシュタイン凝縮

整数のスピンをもつ粒子（ボース粒子）は対称な波動関数を取らなければならない．各状態を占有する粒子数については制限がないが，2つの粒子が交換されたという点しか異ならない全系の状態はもちろん同じであって別個のものとして数えてはならない．ボース粒子に対してもフェルミ-ディラック分布の節にのべた結果（19.9）と（19.10）を用いる．

ことができる．しかし

$$n_i=0, 1, 2, 3, \cdots,$$

である．それゆえ

$$\begin{aligned}\Omega_i&=-\tau\log\sum_{n_i=0}^{\infty}x_i^{n_i}=-\tau\log\frac{1}{1-x_i}\\&=\tau\log(1-x_i)\end{aligned}\tag{21.1}$$

となる．ここで

$$x_i=e^{(\mu-\epsilon_i)/\tau}\tag{21.2}$$

従って

$$\overline{n_j}=-\frac{\partial\Omega_j}{\partial\mu}=\frac{x_j}{1-x_j}=\frac{1}{e^{(\epsilon_j-\mu)/\tau}-1}\tag{21.3}$$

すなわち

$$\boxed{n(\epsilon)=\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}-1}}\tag{21.4}$$

となる．これがボース-アインシュタイン分布である．(21.3) の結果を $\overline{n_j}$ を直接に計算することによって確かめることもできる．先の結果を用いると

$$\mathcal{Z}=\prod_i\sum_{n_i=0}^{\infty}x_i^{n_i}$$

であるから

$$\overline{n_j}=\frac{\sum n_jx_j^{n_j}}{\sum x_j^{n_j}}=x_j\frac{\partial}{\partial x_j}\log\sum x_j^{n_j}=x_j\frac{\partial}{\partial x_j}\log\frac{1}{1-x_j}\tag{21.5}$$

すなわち

$$\overline{n_j}=\frac{1}{e^{(\epsilon_j-\mu)/\tau}-1}\tag{21.6}$$

が得られて，(21.3) と一致する．

1つの状態にある粒子数は負となりえないから，常に $\bar{n}_j\geqq0$ でなければならない．従って

$$e^{(\epsilon-\mu)/\tau}\geqq1\tag{21.7}$$

であることが必要である．最も低いエネルギー状態をエネルギーの0にとれば

$$e^{-\mu/\tau}\geqq1\tag{21.8}$$

すなわち

$$\mu\leqq0\tag{21.9}$$

でなければならない．

絶対零度ではすべての粒子は基底状態にあるから，n_0 は

$$\lim_{\tau\to0}\frac{1}{e^{-\mu/\tau}-1}=N\tag{21.10}$$

となる．この条件は

$$\mu \to -\tau/N \tag{21.11}$$

によって満たされる．この極限では

$$G=N\mu=-\tau \tag{21.12}$$

である．

次に有限の温度における場合を考えよう．$g(\epsilon)\,d\epsilon$ を ϵ の付近で $d\epsilon$ の幅の中にある状態の数とする．

$$N=\sum_i \bar{n}(\epsilon_i)\cong\int_0^\infty g(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \tag{21.13}$$

そして

$$U=\sum_i \epsilon_i\bar{n}(\epsilon_i)\cong\int_0^\infty \epsilon g(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \tag{21.14}$$

である．20節で得られたように

$$g(\epsilon)=C\epsilon^{1/2} \tag{21.15}$$

$$C=(2I+1)(2\pi V/h^3)(2M)^{3/2} \tag{21.16}$$

である．ところが (21.15) を (21.13) に代入する際には注意が必要である．高温では問題はない．しかし低温では基底状態 $\epsilon=0$ に多くの粒子が集まることもある．その場合には N に対して間違った結果を得る．そのわけはわれわれが用いた近似では $g(0)=0$ であるのに実際には $\epsilon=0$ に状態が1つあるからである．この1つの状態が重要な場合には，

$$g(\epsilon)=\delta(\epsilon)+C\epsilon^{1/2} \tag{21.17}$$

と表わすべきである．ここで $\delta(\epsilon)$ はディラックのデルタ関数である．そのときには (21.13) の代りに

$$N\cong n(0)+\int_0^\infty C\epsilon^{1/2}n(\epsilon)d\epsilon \tag{21.18}$$

となる．

$\xi=e^{\mu/\tau}$ とおくと (21.18) から，$0\leqq\xi\leqq1$ であって

$$n(\epsilon)=\frac{1}{\frac{1}{\xi}e^{\epsilon/\tau}-1} \tag{21.19}$$

と書くのが便利である．$\xi\ll1$ の場合には古典的なボルツマン分布で良く近似される．$\xi\cong 1$ の場合には分布は縮退し，粒子の大部分は基底状態を占める．

ボース気体を扱う場合には

$$I_s=\int_0^\infty \frac{\epsilon^s d\epsilon}{\frac{1}{\xi}e^{\epsilon/\tau}-1} \tag{21.20}$$

の形の積分が必要になる．この積分は

$$I_s=\int_0^\infty d\epsilon\epsilon^s\xi e^{-\epsilon/\tau}\left(\frac{1}{1-\xi e^{-\epsilon/\tau}}\right)$$

$$=\int_0^\infty d\epsilon\epsilon^s\sum_{m=1}^\infty \xi^m e^{-m\epsilon/\tau}$$

$$=\sum_{m=1}^\infty \xi^m(\tau/m)^{s+1}\int_0^\infty d(m\epsilon/\tau)(m\epsilon/\tau)^s e^{-m\epsilon/\tau} \tag{21.21}$$

であって最後の積分は $\Gamma(x)$ をガンマ関数とすると

$$\int_0^\infty du u^s e^{-u}=\Gamma(s+1) \tag{21.22}$$

と同じである．(21.21) から

$$I_s=\Gamma(s+1)\tau^{s+1}\sum_{m=1}^\infty \xi^m m^{-(s+1)} \tag{21.23}$$

となる．それゆえ

$$I_{1/2}=\frac{1}{2}\pi^{1/2}\tau^{3/2}F(\xi) \tag{21.24}$$

$$F(\xi)=\sum_{m=1}^\infty \frac{\xi^m}{m^{3/2}} \tag{21.25}$$

を得る．さらにまた

$$I_{3/2}=\left(\frac{3}{4}\right)\pi^{1/2}\tau^{5/2}H(\xi) \tag{21.26}$$

$$H(\xi)=\sum_{m=1}^\infty \frac{\xi^m}{m^{5/2}} \tag{21.27}$$

となる．$\xi\leqq 1$ であるから，これらの級数は常に収束する．

$$H'(\xi)=\frac{1}{\xi}F(\xi) \tag{21.28}$$

となることに注意する．

(21.18) から

$$N=\frac{1}{e^{-\mu/\tau}-1}+\int_0^\infty \frac{C\epsilon^{1/2}d\epsilon}{\frac{1}{\xi}e^{\epsilon/\tau}-1} \tag{21.29}$$

または，スピンを0とすれば，

$$N=\frac{\xi}{1-\xi}+\frac{V}{\lambda^3}F(\xi)=N_0+N' \tag{21.30}$$

そして (21.14) から

$$U=\frac{3}{2}\tau\frac{V}{\lambda^3}H(\xi) \tag{21.31}$$

となる．ここで

$$N_0=\frac{\xi}{1-\xi} \tag{21.32}$$

は基底状態にある粒子数，

$$N'=\frac{V}{\lambda^3}F(\xi) \tag{21.33}$$

は励起状態にある粒子数である．

高温 $\xi \ll 1$ では，(21.25) と (21.27) の級数からわかるように，エネルギーについて普通の古典的な結果

$$U \cong \frac{3}{2}N\tau\frac{H(\xi)}{F(\xi)} \cong \frac{3}{2}N\tau \tag{21.34}$$

を得る．

アインシュタイン凝縮 量子領域で (21.30) 式はどうなるか考えてみよう．$\xi=1$ では

$$F(1)=\sum_m m^{-3/2}=\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=2.612 \tag{21.35}$$

を得る．ここで ζ はリーマン (Riemann) のゼータ関数である．N_0 が大きな数である場合には (低温におけるように)，ξ は 1 に非常に近くなければならないから励起状態にある粒子数は $F(\xi)=F(1)$ としたときの (21.33) で近似される．

$$N'=2.612\frac{V}{\lambda^3} \tag{21.36}$$

(21.36) はある温度において λ が計算されると基底状態以外の状態にある粒子数の上限を表わしていることを指摘しておく必要がある．N が N' よりかなり大きいとすれば，N_0 は大きくなければならず，また励起状態にある粒子数は (21.36) に非常に近くならねばならない．

熱のドゥ・ブローイ波長は温度の関数であるので λ_0 が

$$N \equiv 2.612\frac{V}{{\lambda_0}^3} \tag{21.37}$$

の関係にあるように温度 T_0 を定めると，(21.36) から

$$N'/N=(\lambda_0/\lambda)^3=(T/T_0)^{3/2} \tag{21.38}$$

である．$F(\xi) \cong F(1)=2.612$ となるような温度は $T<T_0$ であってその領域では励起状態にある粒子数は $T^{3/2}$ に従って変化する．さらに，基底状態にある粒子数は

$$N_0=N-N'=N[1-(T/T_0)^{3/2}] \tag{21.39}$$

で近似される．このように T_0 よりわずかでも低い T に対して多数の粒子が基底状態にあるのに反し，$T>T_0$ に対しては基底状態にはほとんど粒子がない．

T_0 を縮退温度あるいは凝縮温度という．関係式

$$T_0=115/{V_M}^{2/3}M$$

から容易に計算できる．ここで V_M は cm^3 を単位としたモル体積，M は分子量である．液体ヘリウムに対しては $V_M=27.6\mathrm{cm}^3$; $M=4$ であり $T_0=3.1\mathrm{K}$ となる．液体ヘリウムの原子を相互作用のないものとして扱うのは正しくないが，この近似はいくつかの点で思ったより悪くない．

ボース気体に対して T_0 以下で基底状態の粒子数が急激に増加することは**アインシュタイン凝縮**として知られている．これは，図 21.1 に描かれているように，液体-気体相変化

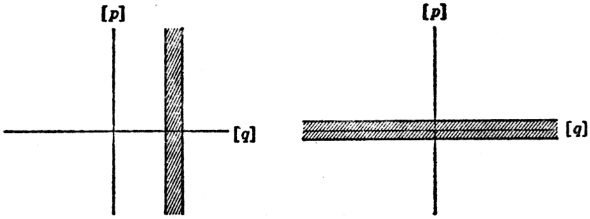


図 21.1　運動量空間におけるボゾンのアンシュタイン凝縮と座標空間における液体の普通の凝縮との比較

に対して生じるような座標空間における凝縮ではなく，運動量空間での凝縮である．

液体ヘリウムにおいて2.19K で観測される λ 転移は本質的にはアインシュタイン凝縮であると信じられている．超流動といわれる異常な物理的性質がヘリウムIIとして知られている低温相で起こる．液体ヘリウムの性質の説明は W.H. Keesom の著書 Helium, Elsevier, Amsterdam, (1942) F. London の Superfluids, V. II, Wiley, New York, (1954) または C.J. Gorter による編集の Progress in low temperature physics I, Interscience, (1955) で与えられている．一般には，超流動の特性は基底状態におけるアインシュタイン凝縮に関係するものと信じられている．

He^3 原子は半整数スピンをもち，反対称な統計に従う．He^3 では液相における超流動の性質はいまのところ報告されていない．また He^6 原子は液体 He^4 の超流動に関係していないことが知られている†．

問題 21.1　2次元においてボース-アインシュタイン統計に従う単一原子の原子からなる理想気体を論ぜよ．アインシュタイン凝縮という現象は起こるだろうか？

問題 21.2　ボース粒子に対しては

$$\sigma=-\sum_j [n_j \log n_j-(1+n_j)\log(1+n_j)]$$

となることを示せ．

22　黒体輻射とプランクの輻射法則

ここでは物質と熱平衡にある光子を考える．光子の重要な性質としては，

(1) 光子はスピン1をもつボース粒子であり，進行方向に対して2つのモードがある．2つのモードとしては時計方向と反時計方向の円偏光を選んでよい．それゆえ状態密度の中の因子 $(2I+1)$ を2で置き換えねばならない．2となって3にはならない理由は相対論

†[訳注]　最近の液体ヘリウムの研究については93頁の参考文献をみよ．

的な議論†から理解することもできる．光速度で運動している粒子は等速運動を しているどの座標系でも同じに見えなければならないからである．このような条件の下で進行方向に対して不変な角度をもつようなスピンベクトルの向きは進行方向に対して平行または反平行の向きをもつものだけである．

（2）光子はボース粒子であるから与えられた状態に好きなだけ多くの 光子を 励起できる．電場と磁場の強さは好きなだけ大きくできる．巨視的に観測できる††すべての場はボース粒子から生じていることをいっておく必要がある．フェルミ粒子状態の場の大きさは各状態を占有する粒子数に対しては0または1に厳重に限られるので測定することができない．

ボース粒子の場としては光子，フォノン（弾性波），およびマグノン（強磁性体のスピン波）がある．

（3）光子の静止質量は0である．このことは，定義

$$T_0=\left(\frac{1}{2.612}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2\pi Mk}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{22.1}$$

を思い出せば，光子ガスに対しては縮退温度が無限大であることを意味している．光子を以下の B–E ガスの凝縮していない部分と考えることができる．

系にある光子の全粒子数が保存される必要はないから，分布則において $\mu=0(\xi=1)$ とする．従って分布関数（21.4）は

$$n(\epsilon)=\frac{1}{e^{\epsilon/\tau}-1} \tag{22.2}$$

になる．このことは他の事からもいうことができる．14節を思い出せば，大きな正準集合の分布則の中に入っている μ/τ は部分系の粒子数の変化に対する熱浴のエントロピーの変化の割合を与えるものである．光子では（部分系のエネルギーを変えずに）部分系の粒子数を変えても熱浴のエントロピーを変えない．このように N が光子数の場合には μ/τ を0にしなければならない．これは大きな正準集合に対して正しいし，従ってそれから導かれるすべての結果についても正しい．

20節との関連で議論したところで，ドゥ・ブローイの関係式 $p=\hbar k$ を思いうかべれば，波数ベクトルが $\leqq|k|$ である状態数は

$$N=V\frac{2}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}k^3 \tag{22.3}$$

である．いま光子については

$$\epsilon=\hbar ck=h\nu$$

† 初歩的な議論としては E.P. Wigner, Revs. Mod. Phys. **29** 255 (1957) を見よ．

†† 電荷をもたないボース粒子の場のみが巨視的に測定されるものである．位相が測定されるとすれば，その関数はゲージ変換に対して位相を変えてはならない．このことは荷電粒子に対しては不可能である．

である．エネルギーの0を基底状態にとるので，以下では一般の零点エネルギーは現われない．

$$dN \equiv g(\epsilon)d\epsilon \equiv G(\nu)d\nu$$

と定義すれば，(22.3) から

$$g(\epsilon)=\frac{V}{\pi^2}\frac{\epsilon^2}{(\hbar c)^3} \tag{22.4}$$

$$G(\nu)=\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 \tag{22.5}$$

である．熱平衡において ν の付近で $d\nu$ の間隔にある光子数 $s(\nu)d\nu$ は

$$s(\nu)=n(\nu)G(\nu)=\frac{8\pi V}{c^3}\frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{22.6}$$

である．ここで $n(\nu)$ は (22.2) で与えられる．$d\nu$ の幅の中にある単位体積当りのエネルギー $u(\nu, T)d\nu$ は $V^{-1}h\nu s(\nu)d\nu$ であるから，

$$\boxed{u(\nu, T)=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}} \tag{22.7}$$

となる．これが温度 T の物質と熱平衡にある輻射のエネルギー密度についての**プランクの輻射則**である．

全エネルギー密度は

$$\frac{U}{V}=\int_0^\infty u(\nu, T)d\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}=\frac{8\pi}{c^3}h\left(\frac{kT}{h}\right)^4\int_0^\infty\frac{s^3 ds}{e^s-1} \tag{22.8}$$

(21.23) を用いれば右辺の最後の積分は

$$\Gamma(4)\sum 1/n^4=6\zeta(4)=\pi^4/15 \tag{22.9}$$

になる．ここで Γ はガンマ関数，ζ はリーマンのゼータ関数である．単位体積当りの輻射エネルギーは

$$U/V=\sigma T^4 \tag{22.10}$$

となる．定数 σ（ここではエントロピーではない）は

$$\sigma=\frac{8\pi^5 k^4}{15c^3h^3} \tag{22.11}$$

で与えられる．これがシュテファン-ボルツマンの放射法則で，まえに問題8.3で用いられた．

超高エネルギー粒子の衝突 フェルミ†の考えにしたがって，2つの核子が非常に高いエネルギーで衝突するときの衝突による生成物の分布を定性的に議論することができる．2つの核子から急にエネルギー W が放出されると小さな体積 V は温度 τ に熱せられる

† E. Fermi, Elementary Particle, Yale University Press, New Haven, (1951), ibid., Prog. Theoret. Phys. **5**, 570 (1950), J.V. Lepore and R.N. Stuart, Phys. Rev. **94**, 1724 (1954), J. V. Lepore and M. Neuman, Phys. Rev. **98**, 1484 (1955)

と仮定する．このエネルギーは一部分はπ中間子や反核子-核子対として存在する．光子の放出には長い時間がかかるので行われない．体積Vの1辺の長さはπ中間子の場の力の範囲の程度，すなわち$\hbar/m_\pi c$である．

π中間子のみが生成する場合を考えよう．すべてのπ中間子が重心系で極度に相対論的であると仮定すれば，エネルギーwと運動量pとの関係は（静止質量を無視すると），光子についてと同じように

$$w=cp$$

である．π中間子はボース-アインシュタイン統計に従うことに注意すれば，π中間子のエネルギー密度はシュテファン-ボルツマン則（22.10）で与えられる．しかし（22.11）の定数σは3/2倍だけ増加する．これは光子に対しては2つの可能な偏極があるのに比べて，π中間子には3つの可能な電荷の値が存在するためである．π中間子のスピンは0である．他の生成過程を無視すれば，$\sigma' T^4 V$を利用できるエネルギーWに等しくおくことによって温度が求められる．ここで$\sigma'=3\sigma/2$である．角運動量の保存を考慮されねばならないことによる補正については議論しないことにする．

問題 22.1 2次元空間に対するプランクの輻射則を導け．この結果を用いて2次元に対するシュテファン-ボルツマンの法則を導け．

問題 22.2 固有値$E_n=nh\nu=n\epsilon$の相対密度に対するカノニカル集合の結果を用いて光子の分布則（22.2）を導け．

問題 22.3 **固体の格子比熱に対するデバイ理論** 低温における誘電体（絶縁体）の比熱は，T^3に比例することが知られている．これは（22.10）から導かれる輻射場の比熱がT^3に比例するのと全く同じである．量子化された電磁波を光子（フォトン）と呼ぶのと同様に，量子化された弾性波をフォノンという．長い波長をもったフォノンに対する分散関係は近似として

$$\omega=c_s k$$

である．c_sは音速を表わす．（a）c_sが縦波と横波の3つのすべての振動に対して一定としたときの単位体積当りの比熱は

$$C_v=(12\pi^4 kN/5)(T/\Theta)^3 \tag{22.12}$$

であることを示せ．ここでデバイ温度Θは

$$k\Theta=\hbar c_s(6\pi^2 N)^{1/3} \tag{22.13}$$

はで与えられる．Nは単位体積当りの原子数である．1辺がLの立方体に対して（22.12）を

$$C_v=\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_v=\frac{2\pi^2}{5}\left(\frac{\tau}{\hbar c_s L^{-1}}\right)^3 \tag{22.14}$$

にかき直しておくと有益である．

（b）弾性体における振動モードの数は原子数の3倍に限られる．光子の問題に対してはこのような必要はない．充分に高い温度においては，弾性体の比熱への格子振動の寄与は T^3 から温度に無関係な値に変らねばならないことを示せ．高温における実際の値はいくらか．

問題 22.4　分散関係が

$$\omega = Ak^2$$

で表わされるような固体における波動的な励起を考える．この種の励起の比熱への寄与（低温における）は $T^{3/2}$ に比例することを示せ．この振舞は強磁性体におけるスピン波（マグノン）の特性である．

問題 22.5　（a）$T=300$K の固体の黒体輻射は誘電体の熱容量に対してどれほどの寄与をするか．固体の熱容量に対する実験値と比較せよ．対象としている振動数のすべての範囲で屈折率 n は一定であると仮定する．

（b）高温では通常の（格子による）比熱は一定で，モル当り $3R$ であると仮定すれば，黒体輻射による比熱への寄与が通常の比熱と同等になる温度はいくらか．

問題 22.6　この節で与えた統計モデルを用いて，非常に高エネルギーでの衝突において生じる π 中間子の数を τ と V で表わせ．

問題 22.7　光子はフェルミ-ディラック統計に従い，かつ粒子数は保存されないものと仮定する．エネルギー密度を温度の関数として表わすとどうなるか．この式はシュテファン-ボルツマンの式に対応するものである．この結果は超高エネルギーでの衝突で生じる核子-反核子対の数の計算に適用できる．

23　密度行列と量子統計力学#

密度行列は量子力学の行列要素とその集合平均をとった結果を1つの演算子で表わすものである．統計力学ではその応用はますます広くなっている．

系の状態ベクトルが何らかの表示に展開されると考える．

$$\psi(x,t) = \sum c_n(t) u_n(x) \tag{23.1}$$

ここで

$$(u_n, u_m) = \delta_{nm} \tag{23.2}$$

である．密度行列は

$$\rho_{nm} = \overline{c_m{}^* c_n} \tag{23.3}$$

で定義れさる．式の両辺で m, n の順序が変っていることに注意しよう．ここで横線は集

#　量子力学の詳しい知識が必要とされる節は#印で示しておく．

合平均を表わす．すなわち集合のすべての系に対する平均である．密度行列の要素は表示によって決まる．多くの応用には観測量の集合平均が計算できるような表示をとるのが便利である．しかしながら，期待値に対する最終的な結果は表示に依存してはならない．

密度行列は次のような性質がある．特に

1. $\sum_n \rho_{nn} \equiv \text{Trace}\ \rho = 1$

これは

$$\overline{(\psi, \psi)} = \overline{\sum_n c_n^* c_n} = \text{Tr}\ \rho = 1 \tag{23.4}$$

のようにして導かれる．

2. 観測可能な量 F の期待値の集合平均は $\text{Tr}\,(F\rho)$ で与えられる．期待値 $(\psi, F\psi)$ を $\langle F \rangle$ で表わせば，この結果は

$$\overline{\langle F \rangle} = \overline{(\psi, F\psi)} = \sum_{m,n} F_{mn} \overline{c_m^* c_n} = \sum_{m,n} F_{mn} \rho_{nm} \tag{23.5}$$

あるいは

$$\overline{\langle F \rangle} = \sum_m (F\rho)_{mm} = \text{Tr}\,(F\rho) \tag{23.6}$$

から導かれる．トレースは表示によらないので，$\overline{\langle F \rangle}$ は表示によらない．この性質は非常に重要である．

3. 次の表示

$$v_r = \sum_k u_k S_{kr} \tag{23.7}$$

で，S をユニタリ行列とすると，密度行列は

$$\rho' = S^{-1} \rho S \tag{23.8}$$

で与えられる．ここで ρ は u 表示における密度行列とする．ψ を

$$\psi = \sum b_m(t) v_m(x) = \sum c_n(t) u_n(x)$$

と表わせば，

$$\sum_{m,k} b_m u_k S_{km} = \sum_n c_n u_n, \tag{23.9}$$

あるいは

$$c_k = \sum_m b_m S_{km}, \qquad b_m = \sum_n c_n S_{nm}^* \tag{23.10}$$

が得られる．これから

$$\begin{aligned} \rho_{sr}' &= \overline{b_r^* b_s} = \overline{\sum_{kl} c_k^* S_{kr} c_l S_{ls}^*} \\ &= \sum_{kl} \rho_{lk} S_{ls}^* S_{kr} = \sum_{kl} S_{sl}^{-1} \rho_{lk} S_{kr} \end{aligned} \tag{23.11}$$

4. ρ の時間依存は

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, \mathcal{H}] = -(\rho \mathcal{H} - \mathcal{H} \rho) \tag{23.12}$$

で与えられる．この式は古典統計力学におけるリウヴィルの定理に類似している．$\rho(\mathcal{H})$ が

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ だけの関数であれば，$[\rho, \mathcal{H}]=0$ であり，それゆえ $\partial\rho/\partial t=0$ となることがわかる．(23.12) 式の符号は一般のハイゼンベルグの演算子方程式のそれとは反対であることを注意しておこう．

(23.12) の結果を証明する．

$$\psi=\sum c_n(t)u_n(x)$$

とすると，シュレーディンガー方程式から

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=i\hbar\sum\frac{\partial c_n}{\partial t}u_n=\mathcal{H}\psi=\sum c_n\mathcal{H}u_n$$

つまり

$$i\hbar\frac{\partial c_n}{\partial t}=\sum \mathcal{H}_{nk}c_k \qquad -i\hbar\frac{\partial c_m{}^*}{\partial t}=\sum \mathcal{H}_{mk}{}^*c_k{}^*$$

適当な掛算をして加えれば

$$i\hbar\frac{\partial\rho_{nm}}{\partial t}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\overline{c_m{}^*c_n}=i\hbar\overline{\left(\frac{\partial c_m{}^*}{\partial t}c_n+c_m{}^*\frac{\partial c_n}{\partial t}\right)}$$
$$=-\sum_k(\mathcal{H}_{mk}{}^*\rho_{nk}-\rho_{km}\mathcal{H}_{nk})$$
$$=-(\rho\mathcal{H}-\mathcal{H}\rho)_{nm}$$

(証明終)

5.　カノニカル集合については

$$\rho=e^{(F-\mathcal{H})/\tau} \tag{23.13}$$

と表わされる．この式は

$$\rho=e^{F/\tau}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left[-\frac{\mathcal{H}}{\tau}\right]^n$$

を簡略にかいたものとして理解すべきである．さらにまた

$$Z=e^{-F/\tau}=\sum e^{-E_n/\tau}=\mathrm{Tr}\,e^{-\mathcal{H}/\tau} \tag{23.14}$$

が得られる．ユニタリ変換に対してはトレースは不変であるから，どのような表示を用いても $e^{-\mathcal{H}/\tau}$ のトレースをとることによって Z の計算ができることに注意する．

6.　座標表示への変換に対しては

$$\rho_{sr}{}'=\overline{\psi^*(q_r,t)\psi(q_s,t)} \tag{23.15}$$

である．

$$S_{ls}{}^*=u_l(q_s) \qquad S_{kr}=u_k{}^*(q_r) \tag{23.16}$$

で定義された変換を考える．このときには，(23.11) から

$$\rho_{sr}{}'=\sum_{kl}\rho_{lk}u_l(q_s)u_k{}^*(q_r)$$
$$=\sum_{kl}\overline{a_k{}^*u_k{}^*(q_r)a_lu_l(q_s)}=\overline{\psi^*(q_r,t)\psi(q_s,t)} \tag{23.17}$$

この表示においては密度行列と粒子密度との関連が明らかである．

7.　次の関係

$$Z=\mathrm{Tr}\,e^{-\mathscr{H}/\tau} \tag{23.18}$$

は，指数を展開したときの最初の2，3項で，充分な精度が得られるような問題には特に有用である．

$$Z=\mathrm{Tr}\left(1-\frac{1}{\tau}\mathscr{H}+\frac{1}{2\tau^2}\mathscr{H}^2-\cdots\right) \tag{23.19}$$

あるいは

$$Z=N-\frac{1}{\tau}\mathrm{Tr}\,\mathscr{H}+\frac{1}{2\tau^2}\mathrm{Tr}\,\mathscr{H}^2-\cdots \tag{23.20}$$

ここでN個の系の状態があるとする．トレースが表示によらないという事実から，$\mathscr{H}^n$の固有値を計算する必要はない．何らかの便利な表示における対角行列要素を計算すれば充分である．これがここで述べたやり方が実際上便利なところである．

(12.19) を用いると，エネルギーについては

$$U=\frac{1}{N}\mathrm{Tr}\,\mathscr{H}+\frac{1}{N^2\tau}(\mathrm{Tr}\,\mathscr{H})^2-\frac{1}{N\tau}\mathrm{Tr}\,\mathscr{H}^2+\cdots \tag{23.21}$$

熱容量は，τ^2の桁までは

$$C_v=\frac{1}{N\tau^2}\left[\mathrm{Tr}\,\mathscr{H}^2-\frac{1}{N}(\mathrm{Tr}\,\mathscr{H})^2\right] \tag{23.22}$$

となる．

例題 23.1 スピン$S=1/2$のN個の原子が輪の上に並んでいるとしよう．最隣接原子間に交換相互作用$B\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_{i+1}$が働くとする．$S_z$を対角化する表示では対角行列要素は$Bm_im_j$だけであり，これに対するトレースは0である．それゆえ$\mathrm{Tr}\mathscr{H}=0$. 各スピン対に対するトレースは$\mathrm{Tr}\,\mathscr{H}^2=3B^2/4$, $\mathrm{Tr}\,1=4$である．このように，τ^{-2}の桁まででは

$$C_v=\frac{3}{16}\frac{NB^2}{\tau^2} \tag{23.23}$$

が得られる．トレースが不変という性質を用いないでこの結果を出すのは簡単ではない．交換相互作用の正確な固有値を見出すことは必ずしも容易ではないからである．トレースの方法を用いることによって固有値問題を正確に解く必要はなくなる．

付録Dを別にすればこの例はこの本において粒子や振動モード間に相互作用を考えねばならない唯一の例題であることに注意しよう．われわれが統計力学を展開して来た系は一般的な系であって相互作用があってもよいし，なくてもよい．しかし相互作用のない問題の方が計算をすすめるのに簡単であり，それゆえ頻繁に議論されている．密度行列の方法は，少くとも級数展開の形で，多体問題の解を求めることができるという点で有力な方法である．

量子統計力学の根本原理は系の量子力学状態に対する先験的確率が等しいことと先験的位相がランダムであるという仮定である．さらに正確にいえば，何らかの観測可能な量Fの関与する系の状態について，われわれがもっている知識を表わす集合をつくらなければ

ならないが，その処方箋は実験からえられた近似的な知識とよく一致するFの固有解に測定時において等確率とランダムな位相とを指定することである．

位相がランダムであるという仮定の意義を特定な例を調べてみることによってもっとも容易に理解することができる．

$$\rho_{nm}=\rho_0\delta_{nm} \tag{23.24}$$

ここでρ_0は一定として定義される**一様な集合**を考えてみよう．一様な集合の密度行列はハミルトニアンと交換することに注意する．

$$\begin{aligned}[\rho, \mathcal{H}]_{nm}&=\sum_k (\rho_{nk}\mathcal{H}_{km}-\mathcal{H}_{nk}\rho_{km})\\ &=\rho_0\mathcal{H}_{nm}-\mathcal{H}_{nm}\rho_0=0\end{aligned} \tag{23.25}$$

それゆえ一様な集合は時間に対して変化しない．それは統計平衡にある――このような集合がいったんできれば時間が経っても変らずにいる．

一様な集合が時間によらないことの本質はある表示においてすべて等しい要素をもった対角行列であることである．1つの表示においてそうなっていれば，(23.8) からすべての表示においてそうなることがわかる．密度行列が非対角要素，たとえばエネルギー表示において $\rho_{ij}=b$ を含んでいれば

$$[\rho, \mathcal{H}]_{ij}=b\mathcal{H}_{jj}-\mathcal{H}_{ii}b \tag{23.26}$$

で，$E_j=E_i$ でなければ0にならない．

ところで定義 (23.3) によれば

$$\rho_{nm}=\overline{c_m{}^*c_n}$$

である．

$$c_n=a_ne^{i\varphi_n} \qquad c_n{}^*=a_ne^{-i\varphi_n} \tag{23.27}$$

のように表わす．振幅 a_n と位相 φ_n は実数である．その時には

$$\begin{aligned}\rho_{nm}&=\overline{c_m{}^*c_n}=\overline{a_ma_ne^{i(\varphi_n-\varphi_m)}}\\ &=\overline{a_ma_n[\cos(\varphi_n-\varphi_m)+i\sin(\varphi_n-\varphi_m)]}\end{aligned} \tag{23.28}$$

となる．これが一様な集合

$$\rho_{nm}=\rho_0\delta_{nm} \tag{23.29}$$

であるようにしたい．このときには $m\neq n$ に対して

$$\overline{a_ma_n\cos(\varphi_n-\varphi_m)}=0 \tag{23.30}$$

$$\overline{a_ma_n\sin(\varphi_n-\varphi_m)}=0 \tag{23.31}$$

でなければならない．これらの平均が確実に0になるようにする最も一般的な方法（任意性が最も少ないという意味で）は位相 φ_n, φ_m がランダムであると仮定することである．そのときには余弦と正弦は正と負の値が等しい回数生じて平均値は0になる．このように位相がランダムであるという仮定は密度行列に非対角要素が表われないことを保証している．他の統計的集合に対しても同じ議論があてはまる．

位相がランダムであるという仮定の意味を特殊な場合に調べよう．状態

$$u_+=e^{ikx}$$
$$u_-=e^{-ikx} \tag{23.32}$$

を考える．これは正や負の x 方向に動く粒子を表わしている．1粒子の状態ベクトルは

$$\psi(x,t)=c_+(t)e^{ikx}+c_-(t)e^{-ikx} \tag{23.33}$$

のようにかかれるとする．(23.3) によると密度行列は

$$\rho\equiv\begin{pmatrix}\overline{c_+{}^*c_+} & \overline{c_-{}^*c_+}\\ \overline{c_+{}^*c_-} & \overline{c_-{}^*c_-}\end{pmatrix} \tag{23.34}$$

である．さらに確率密度を考えると

$$\overline{\psi^*\psi}=\overline{c_+{}^*c_+}+\overline{c_+{}^*c_-}e^{-2ikx}+\overline{c_-{}^*c_+}e^{2ikx}+\overline{c_-{}^*c_-} \tag{23.35}$$

となる．統計集合はエネルギーのみの関数であるから＋と－の状態は等しく表わされると期待される．さらに確率密度 $\overline{\psi^*\psi}$ は一様であることが期待される．しかし確率密度はこの例では (23.35) における $e^{\pm2ikx}$ の係数が 0 であるときに限って一様である―― さもなければ確率密度は位置とともに変化する．それゆえ，もしランダムでなくて，$c_+{}^*=c_-$ の関係があるとすれば確率密度は $\cos^2kx$ に従って変化する．位相がランダムである仮定は非対角要素 ρ_{+-},ρ_{-+} が消えることと，さらに確率密度が一様になるということを保証している．

問題 23.1 磁場中における電子スピンのハミルトニアンは $\mathcal{H}=-\mu\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{H}$ である．ここで $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリのスピン演算子を表わす．$\boldsymbol{H}$ を z 軸に平行にとる．(a) σ_z を対角にする表示ではカノニカル集合に対する密度行列の成分はどうなるか．(b) σ_x を対角にする表示では？ (c) 両表示における $\overline{\langle\sigma_z\rangle}$ を計算せよ．

問題 23.2 $\mathcal{H}=\mathcal{H}_0+\eta\mathcal{H}_1$ とする．$\mathcal{H}_0$ を対角にする表示では密度行列は η の1次のところまで求めると

$$\rho_{mn}=\rho_0(\epsilon_m)\delta_{mn}+\eta(m|\mathcal{H}_1|n)\frac{\rho_0(\epsilon_m)-\rho_0(\epsilon_n)}{\epsilon_m-\epsilon_n}+\cdots \tag{23.36}$$

であることを示せ．ここで $\rho_0(\epsilon_i)$ は固有値 ϵ_i をもつ $\mathcal{H}_0$ の固有状態に対する $\rho_0(\mathcal{H})$ の対角行列要素を表わす．$\mathcal{H}_0$ と $\mathcal{H}_1$ は一般には交換しないことに注意せよ．$\rho(\mathcal{H})$ はベキ級数 $\sum c_j\mathcal{H}^j$ に展開できると仮定する．

参考文献

P．ディラック（朝永，玉木，木庭，大塚，伊藤訳），量子力学，岩波書店．(1968) p. 175

R.C. Tolman, The principles of statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, (1938) 第9，11章

伏見康治，量子統計力学，共立出版．(1967) B．2章

24 負 の 温 度

負の温度という概念は

(a) 内部的な熱力学的平衡にある,

(b) さもなければ孤立している, そして

(c) 取り得る状態にエネルギーの上限がある

ような熱力学的な系に対して定義できる. この概念は核スピン共鳴におけるある種の実験に有用であることがわかってきた. ここではスピン系は孤立していて必要条件が満たされている.

熱力学の点から見れば, 負の温度が存在するための本質的に要求されることはエントロピーσが内部エネルギーUの単調増加関数に限られないということである. 温度の定義によれば

$$\frac{1}{\tau}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_x \qquad (24.1)$$

である. ここで記号xは$\tau d\sigma$とdUとを関連づける熱力学の式にさらに微分形で現われている熱力学変数xを偏微分において一定に保つことを示している.

$\sigma=1/2$のスピン系を磁場中においたときそのエントロピーはτが負になりうる系の簡単な例である. 2ϵをおのおののスピンが高い状態と低い状態のエネルギーの差であるとすれば, 高い状態にある相対的密度はカノニカル集合から系が温度τで熱平衡にあるときには

$$f=\frac{e^{-\epsilon/\tau}}{e^{\epsilon/\tau}+e^{-\epsilon/\tau}} \qquad (24.2)$$

である. 準位間の中点からはかった内部エネルギーは

$$U=N[\epsilon f-\epsilon(1-f)]=N\epsilon(2f-1) \qquad (24.3)$$

である. エントロピーは

$$\sigma=\int\frac{dU}{\tau}=\int\frac{1}{\tau}\frac{\partial U}{\partial\tau}d\tau$$

$$=2N\epsilon\int\frac{1}{\tau}\frac{\partial f}{\partial\tau}d\tau \qquad (24.4)$$

となる. σのUに依存する様子を図24.1に描く. 図の左側では傾き$\partial\sigma/\partial U$は正であるから, そこでは温度は正である. 図の右側では傾きは負となり温度は負である.

エントロピーとは系の到達できる状態の数の対数であることを思い出すと有益である. これから直ちにエネルギーが$\pm N\epsilon$ではすべての粒子が1つの状態にあるときであるからエントロピーが0になることが明らかである. 中間のエネルギーではエントロピーは正で, さらにエントロピーはエネルギーの0に関して対称であることがわかる.

負の温度は正の温度よりもより高いエネルギーに対応していることに注意しよう. 正と負の温度の系が熱的に接触するようにしたときには熱は負の温度のところから正の温度の

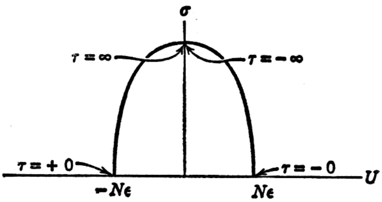


図 24.1　2準位系に対するエネルギーの関数としてのエントロピー．温度の符号は傾き $\partial\sigma/\partial U$ の符号から得られる．

方へ流れる．それゆえ負の温度は正の温度よりもよりあついという．冷たい方からあつい方への温度目盛は +0K, …, +300K, …, ±∞K, …, −300K, …(−0)K のようになる．特に −300K の物体を 300K の同じ物体に接触させるときには最終温度は 0K ではなくて ±∞K になることに注意する．ここで ±∞K の 2 つの符号は実際には同じ温度に対応している．多くの点で T よりも $-1/T$ の方が温度の尺度として役に立つ．$-1/T$ の値が増すほど物体がよりあつくなることに対応する．温度が負のときにはより高いエネルギー状態にある粒子数の方が基底状態にある数よりも大きい．

核や電子のスピン系は，ブロッホ (F. Bloch) Phys. Rev. **70**, 460 (1946) が議論したように，強いラジオ周波のパルスや共鳴線を急速に通過することによって負の温度に高められる．スピン共鳴の実験を負の温度のスピン系に対して行なうときには，共鳴吸収の代りにエネルギーの共鳴放射が得られる．このような結果はパーセル (Purcell) やパウンド (Pound) の論文に示されている．負の温度の系はそれゆえラジオ波の周波数増幅器として用いることができて，弱い信号を検出し増幅する必要があるレーダーや電波天文学の第1段増幅器として応用される．このような性質をもった装置はメーザーとして知られている．

アブラガム (Abragam) とプロクター (Proctor) は負の温度にある系に対して熱量計による一連のすばらしい実験を行なった．Li F の結晶を用いて Li の核スピンの系にはある温度を，F の核スピンの系には別の温度を作った．強い静磁場中では 2 つの熱的な系は事実上孤立しているが，地球磁場では 2 つの系は急速に互いの間で平衡に近づく．結合する前と後とでの系の温度を測定することが可能である．アブラガムとプロクターは両方の系が始めに正の温度にあれば熱的に接触（結合）したときにはそれらは共通の正の温度になることを見出した．両方の系を始めに負の温度にしておくと熱的に接触したときには共通の負の温度になる．片方が正の温度に他方が負の温度であるようにしておけば結合したときには始めの正の温度よりはあたたかくまた始めの負の温度よりは冷たい中間の温度になる．

参考文献

E.M. Purcell and R.V. Pound, Phys. Rev. **81**, 279 (1951)
N.F. Ramsey, Phys. Rev. **103**, 20 (1956)
M.J. Klein, Phys. Rev. **104**, 589 (1956)

A. Abragam and W.G. Proctor, Phys. Rev. **106**, 160 (1957), ibid. **109**, 1441 (1958)
A. アブラガム，富田和久，田中基之訳，核の磁性(上)，物理学叢書 27，吉岡書店 (1961)
碓井恒丸，長岡洋介，熱学II，朝倉物理学講座 10，朝倉書店，(1967) p. 75

(81頁脚注の参考文献) 日本語でかかれた最近の液体ヘリウムについては次の書物がある.

日本物理学会編，低温の物理，朝倉書店，(1969) 第2章.
岩波講座現代物理学の基礎7，物性I，岩波書店，(1973) 第3章
D.R. Tilley, J. Tilley, Superfluidity and Superconductivity, Van Nostrand Reinhold, London, (1974)

フェルミ粒子系である金属中の電子に対しては，フォノンを媒介として電子間に引力を生じ電子の対（クーパー対）を作ることによってボース粒子的なふるまいを示し巨視的状態へ凝縮する. これが超電導について 1957 年に Barden, Cooper, Schrieffer によって与えられた説明 (BCS 理論) であったが，同様に2個の He^3 原子においてもこのクーパー対を作ることによって超流動状態が生じうるという予想が 1960 年頃からなされていた. 1972 年に Osheroff ら (D.D. Osheroff, R.C. Richardson, and D.M. Lee, Phys. Rev. Lett. **28** 885 (1972)) によって融解曲線より低い圧力で3 mK 以下の温度のところで液体 He^3 が相転移をもつことが実験的に見出され，この新しい相では超流動状態を示すことが明らかにされてきている. 最近の液体 He^3 の解説としては

A.J. Leggett, A Theoretical Discription of New Phases of Liquid He^3, Rev. Mod. Phys., **47** 331 (1975)
J. Wheatley, Experimental Properties of Superfluid He^3, Rev. Mod. Phys. **47**, 415 (1975)

がある.

II ゆらぎ，雑音，および不可逆過程の熱力学

25 ゆらぎ

ある量 x の平均値を $\bar{x}$ とし，それからの偏差 δx を

$$\delta x = x - \bar{x} \tag{25.1}$$

と定義する．

$$\overline{\delta x} = \bar{x} - \bar{x} = 0$$

である．平均2乗偏差はゆらぎの大きさの大ざっぱな目安となる第1のものである．

$$\begin{aligned}\overline{(\delta x)^2} &= \overline{(x-\bar{x})^2} = \overline{x^2} - 2\bar{x}\bar{x} + \bar{x}^2 \\ &= \overline{x^2} - \bar{x}^2 \end{aligned} \tag{25.2}$$

われわれは一般には平均2乗偏差を扱うが，時には平均4乗偏差も考える必要がある．これはたとえば液体における核磁気共鳴線幅を考えるときに起こる．分布の n 次のモーメントを $\overline{x^n}$ で表わす．

x と $x+dx$ の間にある系の数を与える分布 $g(x)dx$ を考えよう．原理的には分布 $g(x)$ はすべてのモーメントを知れば決めることができるが，実際にはこの関係は必らずしも有用ではない．この定理は簡単に証明される．

分布をフーリエ変換すると

$$u(t) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{ixt} dx \tag{25.3}$$

ここで $u(t)$ を微分すれば明らかに

$$\overline{x^n}=(2\pi)^{1/2}i^{-n}\left[\frac{d^n}{dt^n}u(t)\right]_{t=0} \tag{25.4}$$

このように，$u(t)$ が解析関数であれば $u(t)$ のテーラー級数展開を求めるのに必要なすべての量をモーメントから知ることができる．$u(t)$ をフーリエ逆変換すれば必要としている $g(x)$ が与えられる．しかしながら実際にこの定理を使うためには高次のモーメントが必要となり，これらの計算は困難なことが多い．関数 $u(t)$ をしばしば分布の特性関数という．

カノニカル集合におけるエネルギーのゆらぎ　系が熱源と熱平衡にあるとき，この系の温度 τ_s は熱源の温度 τ_r に等しいとして定義される．それゆえ温度のゆらぎを問題とすることは厳密には意味のないことである．しかしながら，系のエネルギーは熱源とエネルギーを交換するにつれてゆらぐであろう．

カノニカル集合について，$\alpha=-1/\tau$ とすると

$$\begin{aligned}\overline{E^2}&=(\sum E_n{}^2e^{-E_n/\tau})/\sum e^{-E_n/\tau}\\&=(\sum E_n{}^2e^{\alpha E_n})/\sum e^{\alpha E_n}\end{aligned} \tag{25.5}$$

である．いま

$$Z=\sum e^{\alpha E_n}$$

とすると

$$\overline{E^2}=\frac{\partial^2 Z/\partial\alpha^2}{Z} \tag{25.6}$$

また

$$\bar{E}=\frac{\partial Z/\partial\alpha}{Z} \tag{25.7}$$

であり，

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial\alpha}=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\alpha^2}-\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial\alpha}\right)^2 \tag{25.8}$$

から

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial\alpha}=\overline{E^2}-\bar{E}^2=\overline{(\delta E)^2} \tag{25.9}$$

なる関係が得られる．ところで外部変数として体積が一定の場合の熱容量 C_v は

$$C_v=\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}=\frac{\partial\bar{E}}{\partial\alpha}\frac{d\alpha}{dT}=\frac{\partial\bar{E}}{\partial\alpha}\frac{1}{kT^2} \tag{25.10}$$

で与えられるから，エネルギーのゆらぎは

$$\overline{(\delta E)^2}=kT^2C_v \tag{25.11}$$

となる．ここで C_v は系の実際の体積についての熱容量を表わしている．

エネルギーの相対的ゆらぎは

$$\mathcal{F}=\left[\frac{\overline{(\delta E)^2}}{\bar{E}^2}\right]^{1/2}=\left[\frac{\overline{(\delta E)^2}}{U^2}\right]^{1/2}=(kT^2C_v/U^2)^{1/2} \tag{25.12}$$

で決められる．このことから系の温度を熱源と接触させることによって定義しようとすると，そのエネルギーの値に不確定さがあらわれることに注意する．熱源と熱平衡にある系ではエネルギーは正確に一定値とはならない．通常の熱力学はエネルギーの相対的ゆらぎが小さい場合においてのみ有効である．

例 25.1　完全気体

$$C_v \approx Nk$$
$$U \approx NkT$$

であるから

$$\mathcal{F} \approx 1/N^{1/2} \tag{25.13}$$

$N=10^{22}$ とすると $\mathcal{F} \approx 10^{-11}$ となり，無視できるくらい小さい．

例 25.2　低温における固体　デバイの法則（問題 22.3）によれば，デバイ温度として知られている特性温度を Θ とすると $T \ll \Theta$ に対する絶縁体の熱容量は

$$C_v \approx Nk(T/\Theta)^3 \tag{25.14}$$

であり，また

$$U \approx NkT(T/\Theta)^3$$

であるから

$$\mathcal{F} \approx \left[\frac{1}{N}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3\right]^{1/2} \tag{25.15}$$

となる．$T=10^{-2}$K；$\Theta=200$K で 1 辺が 0.01cm の微粒子に対して $N \approx 10^{16}$ とすると

$$\mathcal{F} \approx 0.03$$

となり，これは小さな値とはいえない．非常に低温では微粒子に対しては熱力学は成り立たなくなる．そこではわれわれは U と T を同時にかなりの精度で知ることができないからである．10^{-5}K では体積 1 cm^3 の絶縁体におけるエネルギーの相対的ゆらぎは 1 の程度である．

例 25.3　相転移　1 次の相転移点においては C_v は無限大になるが，このようにあるところで C_v が非常に大きくなれば $\mathcal{F}$ は大きくなる．相転移における $\mathcal{F}$ の大きさの議論については M. Klein and L. Tisza, Phys. Rev. **76**, 1861 (1949) をみよ†．

大きなカノニカル集合における密度のゆらぎ　大きな分配関数は

$$\mathcal{Z}=\sum_{N,i} e^{(\mu N - E_{N,i})/\tau} \tag{25.16}$$

であり，これから

$$\overline{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{Z} = \frac{\tau}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \tag{25.17}$$

$$\overline{N^2} = \frac{\sum_{N,i} N^2 e^{(\mu N - E_{N,i})/\tau}}{\sum_{N,i} e^{(\mu N - E_{N,i})/\tau}} = \frac{\tau^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \tag{25.18}$$

---

†［訳注］最近では臨界点のゆらぎや臨界指数の理論はスケーリングやくりこみ群の方法で大きい進歩をした．

が得られる．それゆえ

$$\overline{(\delta N)^2}=\overline{N^2}-\bar{N}^2=\tau^2\left[\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial^2\mathcal{Z}}{\partial\mu^2}-\frac{1}{\mathcal{Z}^2}\left(\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial\mu}\right)^2\right]=\tau\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu} \tag{25.19}$$

例 25.4 完全古典気体 前の結果から

$$\bar{N}=e^{\mu/\tau}(V/\lambda^3) \tag{25.20}$$

であり，これから

$$\partial\bar{N}/\partial\mu=\bar{N}/\tau \tag{25.21}$$

(25.19) を用いると

$$\overline{(\delta N)^2}=\bar{N} \tag{25.22}$$

相対的ゆらぎは

$$\mathcal{F}=[\overline{(\delta N)^2}/\bar{N}^2]^{1/2}=(1/\bar{N})^{1/2} \tag{25.23}$$

で与えられる．

例 25.5 フェルミ-ディラック統計 1つの状態に対しては (19.13) から

$$\overline{n_i}=\frac{1}{e^{(\epsilon_i-\mu)/\tau}+1} \tag{25.24}$$

であり，それゆえ

$$\frac{\partial\bar{n}_i}{\partial\mu}=\frac{1}{\tau}\overline{n_i}(1-\overline{n_i}) \tag{25.25}$$

従って

$$\overline{(\delta n_i)^2}=\overline{n_i}(1-\overline{n_i}) \tag{25.26}$$

フェルミ準位より小さなエネルギーのところでは $\bar{n}_i=1$ であり，またそれより高いエネルギーでは $\bar{n}_i=0$ なのでゆらぎは 0 になる．しかし相対的ゆらぎは高いエネルギーのところでは大きくなる．

例 25.6 ボース-アインシュタイン統計 (21.4) から単一の準位に対しては

$$\bar{n}_i=\frac{1}{e^{(\epsilon_i-\mu)/\tau}-1} \tag{25.27}$$

$$\overline{(\delta n_i)^2}=\overline{n_i}(\overline{n_i}+1) \tag{25.28}$$

そこで

$$\frac{\overline{(\delta n_i)^2}}{\overline{n_i}^2}=1+\frac{1}{\overline{n_i}} \tag{25.29}$$

大きな $\overline{n_i}$ に対して相対的ゆらぎが 1 の大きさになるということはボース気体の注目すべき特徴である．

ボース気体におけるこの大きなゆらぎの理由を物理的に考えてみよう．系を G 個の部分系に分け，$\bar{n}G$ を系の全粒子数としよう．同種の粒子ではおのおのの箱に $\bar{n}$ 個の粒子を入れる配列の方法は唯一つであるが，1つの箱にすべての粒子を入れる方法は G 個の箱があ

るのでG通りである．このように考えると大きなゆらぎが生ずるのも幾分もっともらしく思われる．特に光子についてはこのほか非常に荒い議論をすることができる．

Nを大きな数とし，相関のないN個の単色光源からランダムな位相で放出される光子を考える．小さな体積中のそのような光子の数をnとし，$N\gg n$とする．われわれは古典的極限のみを考える．光子の数は場のエネルギーに比例するから，nの値は電場の強さの2乗に比例する．それゆえ

$$n\propto E^2 \tag{25.30}$$

ϵを1つの光源に対する電場の強さとすると

$$E^2=\epsilon^2(\sum e^{i\varphi_j})^*(\sum e^{i\varphi_j}) \tag{25.31}$$

ここでφ_jはj番目の光源の位相である．すると

$$\begin{aligned}E^2&=\epsilon^2\{N+\sum{}' e^{i(\varphi_j-\varphi_k)}\}\\&=\epsilon^2\{N+2\sum_{j>k}\cos(\varphi_j-\varphi_k)\}\end{aligned} \tag{25.32}$$

となる．余弦の項の平均は0になるので

$$\overline{E^2}=N\epsilon^2 \tag{25.33}$$

いま

$$\overline{(\varDelta n)^2}=\overline{(n-\bar{n})^2}=\overline{n^2}-\bar{n}^2 \tag{25.34}$$

であるから

$$\frac{\overline{(\varDelta n)^2}}{\bar{n}^2}=\frac{\overline{E^4}-\overline{E^2}^2}{\overline{E^2}^2} \tag{25.35}$$

$\overline{E^4}$の計算も簡単にできる

$$E^4=\epsilon^4\{N+2\sum_{j>k}\cos(\varphi_j-\varphi_k)\}^2 \tag{25.36}$$

$N\gg1$の極限では

$$\overline{E^4}=2N^2\epsilon^4 \tag{25.37}$$

となる．このように(25.35),(25.33),(25.37)から

$$\frac{\overline{(\varDelta n)^2}}{\bar{n}^2}=1 \tag{25.38}$$

この結果は古典的な波について成り立つものであるが，$\bar{n}$が大きくなってもゆらぎが小さくならないことを示している．

アインシュタインは光子について(25.29)の右辺の第1項は光の波動性から生ずるゆらぎに対応し，第2項は区別できる粒子からなる気体のゆらぎに対応するのものであることを示した(Berlin. Ber. (1924), p. 261, (1925) p. 3)．詳細な導びき方については W. Heisenberg, Physical principles of the quantum theory, Dover, New York, (1930) pp. 95–101. をみよ．われわれは(25.29)の意味を光子はかたまりになって伝播する傾向があるということができる．

光子の大きなゆらぎに関する実験は R.H. Brown と R.Q. Twiss によって Nature **177**, 27 (1956) に報告されている．かれらは 2 つのコヒーレントな光源の光子の間に正の相関を見出している†．実験の配置は図 25.1 に示されている．かれらは古典電磁理論から相関を計算し実験と良く合う結果を得ている．この相関はもちろん光線の単位時間当りの量子の数の 2 乗に依存するものである．この実験についての特に明確な議論はパーセル (E.M. Purcell) Nature **178**, 1449 (1956) によって与えられている．

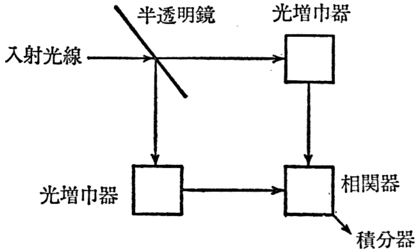


図 25.1 光子の相関についての Brown と Twiss の実験の配置図

パーセルは波束のモデルを用いて光子における異常なゆらぎに対する簡単な説明を与えた．おのおの大体 $c/\Delta\nu$ の長さをもった波束が乱雑な順序で流れるとする．各波束は 1 つの光子を含んでいる．そのような 2 つの波列が偶然に重なることはある確率で生ずる．波束が重なるときにその間に干渉が起こり，その結果 0 から 4 個の間のいくつかの光子をもった 1 つの波束になる．このようにして光子の密度のゆらぎが大きくなる．電子について同様な実験を行えばゆらぎをより大きくすることはなく正常なゆらぎに抑えられるであろう．これはパウリの原理によって波列が偶然に重なりあうのが禁じられるためである．

問題 25.1

$$\overline{(\delta x)^3}=\overline{x^3}-\bar{x}^3-3\bar{x}\overline{(\delta x)^2}$$

となることを示せ．3 次のモーメントは分布の非対称性の尺度を与える．

問題 25.2 原点のまわりのガウス分布では

$$\overline{x^4}=3\overline{(x^2)}^2$$

となることを示せ．これを一歩の幅が ±1 の N 回の歩みを考えることから直接に証明せよ．N は非常に大きいとする．このようにして作られた分布はガウス型になるということがわかっている (27 節)．

問題 25.3 10^{-5}K で熱平衡にある金属銅の 10^{22} 個の原子について電子エネルギーの相対的ゆらぎの大きさを大ざっぱに評価せよ．$T_F\approx10^5$K のあたりでは伝導電子に対しては $C_v\approx Nk(T/T_F)$ となることを思い出せ．

問題 25.4 (a) N 個の独立な磁気モーメント μ_0 の系が磁場 H で熱平衡にあるときの

† すなわち光子が第 1 のチャンネルに記録されるときに同じ時間間隔に第 2 のチャンネルに光子が記録される確率がそれらの事象が相関のない場合よりも大きいということである．

エネルギーのゆらぎを議論せよ．$\mu_0 H \ll kT$ と仮定する．系の全エネルギー U は $-n\mu_0 H$ である．ただし n は H の方向の余分なモーメントの数である．（b）n のゆらぎを議論せよ．

問題 25.5　(25.28) の結果が光子に適用できることを確かめよ．この場合には化学ポテンシャル μ が光子の分布則 (22.2) には入ってこないので $\overline{n_i^2}$ を直接に計算することが必要となる．

問題 25.6　大きなカノニカル集合におけるエネルギーのゆらぎは

$$\overline{(\delta E)^2}=\tau^2\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_N+\overline{(\delta N)^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{N}}\right)_\tau^2$$

で与えられることを，(25.19) と等式

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \tau}\right)_{\mu/\tau}=\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_\tau\left[\frac{\mu}{\tau}-\left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau}\right)_{\bar{N}}\right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{N}}\right)_\tau=\mu-\tau\left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau}\right)_{\bar{N}}$$

を用いて示せ．ここで $\overline{(\delta E)^2}$ の式の右辺の第1項は丁度カノニカル集合の場合の結果であることに注意せよ．

問題 25.7　確率密度 $\rho(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ に対する特性関数，

$$u(\alpha)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\int e^{i\alpha Y(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})}\rho(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})d\boldsymbol{p}d\boldsymbol{q}$$

を考える．

（a）$Y(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})$ の実際の分布は $u(\alpha)$ のフーリエ逆変換によって与えられることを示せ．

（b）Y をエネルギーとすればカノニカル集合に対するエネルギーの分布は

$$f(E)=\frac{1}{2\pi}Z^{-1}(1/\tau)\int_{-\infty}^{\infty}Z(\tau^{-1}-i\alpha)e^{-i\alpha E}d\alpha$$

であることを示せ．ここで Z は $Z(\tau^{-1}-i\alpha)$ で示されるように $(\tau^{-1}-i\alpha)$ の関数である．

（c）N 個の分子の完全気体に対しては，E を全エネルギーとすると

$$f(E)=\frac{E^{(3N/2)-1}}{\Gamma(3N/2)\tau^{3N/2}}e^{-E/\tau}$$

となることを示せ．ここで $f(E)dE$ は N 個の分子の全エネルギーが E と $E+dE$ の間に見出される確率である．$3N/2$ が整数であると仮定せよ．

26　ゆらぎの準熱力学的理論

カノニカル集合　系の量子状態が2つの部類，1と2に分けられる場合を仮定しよう．水素分子の場合には1はオルトの状態であり2はパラの状態である．p_1 を系が1の状態にある確率とすると，

$$p_1=Z_1/Z \tag{26.1}$$

であり，ここでZは全体の系の分配関数で，Z_1は1の部類の特性をもった量子状態のみを考慮したときの分配関数である．いま

$$F_1=-\tau\log Z_1 \tag{26.2}$$

$$\varDelta F=F_1-F \tag{26.3}$$

を用いると，(26.1) は

$$p_1=e^{-\varDelta F/\tau} \tag{26.4}$$

で表わすことができる．

たとえば，完全に飽和した蒸気で満たされた容器があるとし，その中で半径Rの水滴のできる確率を求めよう．飽和状態では液相の自由エネルギーは蒸気の自由エネルギーに等しいが，水滴では，液体の表面張力σのために，さらに$\varDelta F=4\pi R^2\sigma$の項がつけ加わる．またこのほかにも小さな修正項があるがここでは考慮しない．このように (26.4) を用いると半径Rの水滴の存在する確率は

$$e^{-4\pi R^2\sigma/\tau}$$

に比例することがわかる．

ミクロカノニカル集合　この場合には

$$p_1=n_1/n \tag{26.5}$$

であり，ここでn_1は分類1に属する量子状態の数でnは全体の状態の数である．エントロピーの定義から

$$\sigma=\log n$$

$$\sigma_1=\log n_1$$

であるから

$$p_1=e^{\varDelta\sigma} \tag{26.6}$$

ただし

$$\varDelta\sigma=\sigma_1-\sigma \tag{26.7}$$

エントロピーはある変数xの関数と仮定する．変数の平衡値x_0でのエントロピーの値$\sigma(x_0)$のまわりで$\sigma(x)$を展開できる．エントロピーは平衡状態で最大であるから，$x=x_0$で$\partial\sigma/\partial x=0$でなければならない．これから

$$\sigma(x)=\sigma(x_0)+\frac{1}{2}(x-x_0)^2\left(\frac{\partial^2\sigma}{\sigma x^2}\right)_{x_0}+\cdots \tag{26.8}$$

第2項までとれば，xを与えるゆらぎの確率は

$$p(x)=\text{const.}\times\exp\left\{\frac{1}{2}(x-x_0)^2\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2}\right)_{x_0}\right\} \tag{26.9}$$

となる．

大きなカノニカル集合　系の状態はその組成と量子状態の両方で記述される．系を組成

の状態1と2に分けるとする．このとき系を1のグループの組成の状態に見出す確率は

$$p_1=\mathcal{Z}_1/\mathcal{Z} \tag{26.10}$$

で与えられる．$\mathcal{Z}_1$ と $\mathcal{Z}$ はそれぞれの大きな分配関数である．この結果はまた

$$p_1=e^{-\Delta\Omega/\tau} \qquad \Delta\Omega=\Omega_1-\Omega \tag{26.11}$$

と表わすこともできる．ここで Ω は大きなポテンシャルである．

27　フーリエ積分変換の復習とランダム過程の理論の話題

フーリエ積分変換†　フーリエ積分定理とは適当な条件のもとで

$$f(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}du\int_{-\infty}^{\infty}f(t)e^{iu(t-x)}dt \tag{27.1}$$

が成立することを述べているものである．$\sin u(t-x)$ は u の奇関数であるから上式はまた

$$f(x)=\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}du\int_{-\infty}^{\infty}f(t)\cos u(t-x)dt \tag{27.2}$$

と表わすこともできる．

関数 $f(t)$ のフーリエ変換 $g(u)$ は

$$g(u)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}f(t)e^{iut}dt \tag{27.3}$$

で定義される．(27.1) からフーリエ逆変換の公式

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}g(u)e^{-iux}du \tag{27.4}$$

が得られる．偶関数についてはフーリエ余弦変換

$$g(u)=\sqrt{2/\pi}\int_0^{\infty}f(t)\cos utdt \tag{27.5}$$

が成り立ち，これに対する逆公式は次の式である．

$$f(x)=\sqrt{2/\pi}\int_0^{\infty}g(u)\cos uxdu \tag{27.6}$$

フーリエ変換には他の定義が使われることもある．そのちがいは数値因子が異なったり，ここで与えた被積分関数の複素共役を用いて定義されたりする．

パーセヴァル (Parseval) の定理は

$$\int|g(u)|^2du=\int|f(t)|^2dt \tag{27.7}$$

という関係があることを述べるものである．この証明は (27.3) と (27.4) を用いれば簡単である．

---

† 例えば，P.M. Morse and H. Feshbach, Methods of theoretical Physics, McGraw-Hill, New York, (1953) pp. 453–471 を参照せよ．

$$\int|g(u)|^2du=\int g^*(u)g(u)du=\int g^*(u)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int f(t)e^{iut}dudt$$

また
$$\int|f(t)|^2dt=\int f(t)f^*(t)dt=\int f(t)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int g^*(u)e^{iut}dudt$$

であり $\int|g(u)|^2du$ に等しい．

いくつかの重要なフーリエ変換を問題として与えておく．

問題 27.1　$f(x)=e^{-k|x|}$ のとき，$g(u)=(2/\pi)^{1/2}\dfrac{k}{k^2+u^2}$ を示せ．

問題 27.2　$f(x)=e^{-x^2/2}$ のとき

$$g(u)=e^{-u^2/2} \tag{27.8}$$

となることを示せ．

問題 27.3　$f(x)=1/\sqrt{2\pi}$ のとき

$$g(u)=\delta(u) \tag{27.9}$$

を示せ．ここで $\delta(u)$ はディラックのデルタ関数である．

ランダム過程　ここで確率論の概念や結果，用語のいくつかを紹介する．

確率変数またはランダム変数とは定められた範囲の値をとり，その値はきまった確率で偶然に得られる変数量である．確率変数は（a）可能な値の集合が与えられ，そして（b）おのおのの特定の値をとる確率が与えられるときに定義される．たとえばサイコロを投げたときの出る目の数は6つの値をもち，おのおの1/6の確率をもった確率変数である．

多数の独立な確率変数の和はそれ自身確率変数となる．中心極限定理として知られている非常に重要な定理があり，これは非常に一般的な条件の下で和の分布はその項の数が増加するにつれて正規（ガウス）分布になる傾向があることを述べている．この定理は厳密にはつぎのように述べることができる．

$x_1, x_2, \cdots, x_n$ を独立な確率変数とし，それらは平均値0で，$2+\delta$ 次の絶対モーメント $\mu_{2+\delta}^{(i)}(i=1,2,\cdots,n)$ をもつとする．ここで δ は正のある数とする．B_n を和 $x_1+x_2+\cdots+x_n$ の2乗平均ゆらぎとすると，商

$$\omega_n=\frac{\sum_{i=1}^{n}\mu_{2+\delta}^{(i)}}{B_n^{1+(\delta/2)}} \tag{27.10}$$

が $n\to\infty$ のときに0になるならば，†不等式

$$\frac{x_1+x_2+\cdots+x_n}{\sqrt{B_n}}<t \tag{27.11}$$

†［訳注］　この条件は Liapounov の条件といわれるものである．もっと一般的なものは Lindeberg の条件である．これについてはこの節の終りのフェラーの本．II，第15章，又は国沢清典，近代確率論，岩波全書（1951）をみよ．

を満たす確率は一様に極限

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{t} e^{-u^2/2}du$$

に近づく．分布 $f(x_i)$ の次数 α の絶対モーメントとは

$$\mu_\alpha^{(i)}=\int_{-\infty}^{\infty}|x_i|^\alpha f(x_i)dx_i \tag{27.12}$$

で定義される．この証明は簡単ではないので読者は Uspensky の本を参照されたい．

物理の問題で興味のある確率変数 x の確率分布 $f(x)$ のほとんどすべてのものは中心極限定理の要求を満足している．いくつかの例を考えてみよう．

例 27.1　変数 x が 1 と -1 の間に一様に分布しているとする．すなわち $-1\leq x\leq 1$ で $f(x)=1/2$ その他では $f(x)=0$ である．次数 3 の絶対モーメントは

$$\mu_3=\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}|x|^3dx=\frac{1}{4} \tag{27.13}$$

2 乗平均ゆらぎは

$$\overline{(\delta x)^2}=\overline{x^2}-\bar{x}^2 \tag{27.14}$$

しかし $\bar{x}^2=0$ であるから

$$\overline{(\delta x)^2}=\overline{x^2}=\int_0^1 x^2dx=\frac{1}{3}$$

n 個の独立な変数 x_i があるとすると，それらの変数の和（同じ分布をもった）の 2 乗平均ゆらぎ B_n が

$$B_n=n/3$$

となることは容易にわかる．こうして（$\delta=1$ のとき）(27.10) は

$$\omega_n=\frac{n/4}{(n/3)^{3/2}}$$

となり，$n\to\infty$ で 0 になる．それゆえこの例においては中心極限定理が成り立っている．

例 27.2　変数 x が標準偏差 σ をもった正規変数とする——すなわちガウス分布

$$f(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-x^2/2\sigma^2} \tag{27.15}$$

に従って分布しているとする．ここで σ^2 は平均 2 乗偏差，σ は標準偏差である．

次数 3 の絶対モーメントが存在する．

$$\mu_3=\frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty x^3e^{-x^2/2\sigma^2}dx=\frac{4}{\sqrt{2\pi}}\sigma^3 \tag{27.16}$$

平均 2 乗ゆらぎは

$$\overline{(\delta x)^2}=\overline{x^2}=\frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty x^2e^{-x^2/2\sigma^2}dx=\sigma^2 \tag{27.17}$$

n 個の独立変数 x_i があるとすると，

$$B_n=n\sigma^2$$

$\delta=1$ に対して

$$\omega_n=\frac{4n\sigma^3/\sqrt{2\pi}}{(n\sigma^2)^{3/2}}$$

これは n が ∞ に近づくにつれて 0 に近づく．それゆえにこの場合には中心極限定理が成り立つ．ガウス-ランダム過程とはすべての基本分布関数 $f(x_i)$ がガウス分布をしているものである．おのおのがガウス分布をもったランダム変数の有限の数の和の分布はまたガウス分布になることに注意する．

例 27.3　変数 x がローレンツ分布，

$$f(x)\propto\frac{1}{1+x^2} \tag{27.18}$$

をもつとする．次数 α の絶対モーメントは

$$\int_0^\infty |x|^\alpha\frac{1}{1+x^2}dx \tag{27.19}$$

に比例する．しかしこの積分は $\alpha\geq1$ では収束しないので $\alpha=2+\delta,\delta>0$ では収束しない．ローレンツ分布については中心極限定理が適用されないことがわかる．

ランダム過程または確率過程 $x(t)$ ということは時間を示す独立変数 t によって変数 x が確定的には決らない過程を表わしている．ある集合のなかの異なった系を観測すれば違った関数 $x(t)$ が現われる．われわれができることはある確率分布を調べることであり，集合のおのおのについての関数 $x(t)$ そのものを求めることはできない．図 27.1 にはある

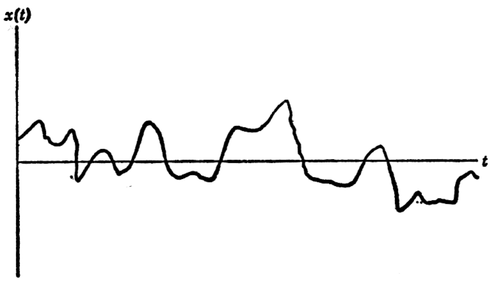


図 27.1　ランダム過程 $x(t)$ のスケッチ

系に起こりそうな $x(t)$ が示してある．例えばこの図は熱雑音電圧が入力として加えられたときのフイルターの出力から得られる熱雑音電流 $x(t)\equiv I(t)$ のオッシログラムである．

例えば

$$p_1(x,t)dx=\text{時刻 } t \text{ に } (x,x+dx) \text{ の範囲に } x \text{ を見出す確率} \tag{27.20}$$

$$p_2(x_1,t_1:\ x_2,t_2)dx_1dx_2=\text{時刻 } t_1 \text{ で } (x_1,x_1+dx_1) \text{ の範囲にあり}$$
$$\text{そして時刻 } t_2 \text{ で } (x_2,x_2+dx_2) \text{ の範囲に } x \text{ を見出す確率} \tag{27.21}$$

を定義することができる．もし長い時間にわたってオッシログラムの記録をとるとすれば，その記録を同じ長さの時間Tの幅に切り，それらを図27.2のように1つづつ重ねることによって1つの集合を作ることができる．確率p_1とp_2はその集合から見出される．さらに同じようにして$p_3, p_4, \cdots$を作ることができる．確率分布$p_n(n=1,2,\cdots,\infty)$のすべてがランダム過程を完全に記述するのに必要であることもある．重要な問題の多くのものではp_2の中にわれわれが必要とするすべての情報が含まれている．このことが成り立つようなランダム過程を**マルコフ過程**と呼ぶ．**定常ランダム過程**というのは**同時確率分布**p_nが時間の原点を移動しても不変なものをいう．これから先のわれわれの議論では定常マルコフ過程を扱うことにする．

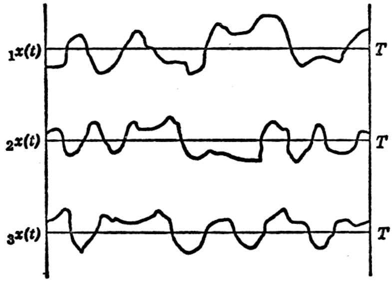


図 27.2 ある集合の3つの系について，tに対する$x(t)$の記録．1つの長い時間の記録から時間Tの3つの間隔をとって作ったもの．このようにあらわすと時間平均は横軸方向にとり，集合平均は縦軸方向にとればよい．(S.O. Rice による)

x_1が与えられた時にそれから時間tの後にx_2でdx_2の間隔にxを見出す確率$P_2(x_1, 0|x_2, t)dx_2$を導入するのが便利である．これを**条件付確率**という．このときは明らかに

$$p_2(x_1, 0;\ x_2, t) = p_1(x_1, 0)P_2(x_1, 0|x_2, t) \qquad (27.22)$$

となる．

問題 27.4 定常マルコフ過程においては0とtの間の全てのt_0に対して

$$P_2(x_1, 0|x_2, t) = \int dx P_2(x_1, 0|x, t_0)P_2(x, 0|x_2, t-t_0) \qquad (27.23)$$

であることを示せ．この式はスモルコフスキー (Smoluchowsky) 方程式として知られている．

問題 27.5 等しい確率で±1の値のみをとる変数では中心極限定理が成り立つことを示せ．

参考文献

J.V. Uspensky, Introduction to mathematical probability, McGraw-Hill, New York, (1937)
Ming Chen Wang and G.E. Uhlenbeck, Revs. Mod. Phys. **17** 323 (1945)
S. Chandrasekhar, Revs. Mod. Phys. **15**, 1 (1943)
S.O. Rice, Bell System Tech. J. **23**, 282 (1944), **24**, 46 (1945)
J.E. Moyal, J. Royal Statistical Soc. **B11**, 150 (1949)
W. フェラー，河田龍夫，国沢清典監訳，確率論とその応用 I 上，下，II 上，下，紀伊国屋書店，(1960-70)

28　ウィナー-ヒンチンの定理

ウィナー-ヒンチン (Wiener–Khinchin) の定理はランダム過程の2つの重要な性質つまり過程の出力スペクトルと相関関数の間の関係を述べるものである．この定理を2つのわずかに異なった言葉で導くことにする．はじめにライス (Rice) の方法で，つぎにフーリエ積分を用いて直接に導いてみよう．

図27.2にある $0<t<T$ に対する1つの記録 $x(t)$ をフーリエ級数に展開する．

$$x(t)=\sum_{n=1}^{\infty}(a_n\cos 2\pi f_nt+b_n\sin 2\pi f_nt) \tag{28.1}$$

ここで $f_n=n/T$ である．角括弧〈　〉を時間平均として $\langle x(t)\rangle=0$ と仮定する．平均を0と仮定するのでフーリエ級数には定数項が含まれない．フーリエ係数の値は時間間隔 T の記録ごとに非常に異なっている．多くのタイプの雑音では a_n, b_n はガウス分布をしている．このような場合に過程 (28.1) をガウス-ランダム過程という．

いま $x(t)$ を単位の抵抗に流れる電流としよう．瞬間の電力消費は $x^2(t)$ である．フーリエ成分のおのおのが全体の電力消費に寄与する．n 番目の成分の電力は

$$\mathcal{P}_n=(a_n\cos 2\pi f_nt+b_n\sin 2\pi f_nt)^2 \tag{28.2}$$

である．おのおのの成分の間の

$$(a_n\cos 2\pi f_nt+b_n\sin 2\pi f_nt)(a_m\cos 2\pi f_mt+b_m\sin 2\pi f_mt)$$

の形の積の項は考えないでよい．なぜなら $n\neq m$ に対してはこのような項の時間平均は0になるからである．$\mathcal{P}_n$ の時間平均は

$$\langle\cos^2 2\pi f_nt\rangle=\frac{1}{2}\qquad\langle\sin^2 2\pi f_nt\rangle=\frac{1}{2}\qquad\langle\cos 2\pi f_nt\,\sin 2\pi f_nt\rangle=0 \tag{28.3}$$

であるから

$$\langle\mathcal{P}_n\rangle=\langle a_n^2+b_n^2\rangle/2 \tag{28.4}$$

次に集合平均を考える．ここでは集合平均は量の上に線を引いて表わすことにする．この場合は27節を思い出すと集合平均というのは図27.2に示されている0から T までの多くの独立な記録の集まりについての平均である．ランダム過程に対しては

$$\overline{a_n}=0\qquad\overline{b_n}=0\qquad\overline{a_nb_m}=0 \tag{28.5}$$

$$\overline{a_na_m}=\overline{b_nb_m}=\sigma_n^2\delta_{nm} \tag{28.6}$$

である．ここで σ_n はガウス・ランダム過程に対しては (27.15) におけるように丁度標準偏差になる．これから

$$\overline{(a_n\cos 2\pi f_nt+b_n\sin 2\pi f_nt)^2}=\sigma_n^2(\cos^2 2\pi f_nt+\sin^2 2\pi f_nt)=\sigma_n^2 \tag{28.7}$$

こうして (28.4) から $x(t)$ の n 番目の成分に関する電力消費の時間平均の集合平均は

$$\overline{\langle\mathcal{P}_n\rangle}=\sigma_n^2 \tag{28.8}$$

となる．

パワースペクトル　ランダム過程の**パワースペクトル**または**スペクトル密度** $G(f)$ とは単位周波数幅当りの単位抵抗内の電力消費の時間平均を集合平均したものと定義する．パワースペクトルというときには必ずしも文字通りに仕事率を意味するものではないが，仕事率に関連した量を取り扱うのがふつうである．周波数幅 Δf_n として2つの隣り合った周波数の間隔をとると

$$\Delta f_n=f_{n+1}-f_n=\frac{n+1}{T}-\frac{n}{T}=\frac{1}{T} \tag{28.9}$$

そのとき

$$G(f_n)\Delta f_n=\overline{\langle \mathcal{P}_n\rangle}=\sigma_n{}^2 \tag{28.10}$$

となる．

(28.5),(28.6) と (28.7) から

$$\overline{x^2(t)}=\sum_n \sigma_n{}^2 \tag{28.11}$$

であり，(28.10) を用いると

$$\overline{x^2(t)}=\sum_n G(f_n)\Delta f_n=\int_0^\infty G(f)df \tag{28.12}$$

パワースペクトルを全周波数について積分したものは全電力の集合平均を与え，これは時間によらないので，平均全電力という．

相関関数　いま次の相関関数を考える．

$$C(\tau)=\overline{\langle x(t)x(t+\tau)\rangle} \tag{28.13}$$

この関数はまた自己相関関数とも言う．ここで平均は時間 $t(0<t<T)$ の平均と集合平均をとったものである．これは長時間平均をとったことと同等とみなされる．そこで

$$\begin{aligned}C(\tau)&=\overline{\langle x(t)x(t+\tau)\rangle}\\&=\overline{\langle \sum_{n,m}[a_n\cos 2\pi f_nt+b_n\sin 2\pi f_nt]\,[a_m\cos 2\pi f_m(t+\tau)+b_m\sin 2\pi f_m(t+\tau)]\rangle}\\&=\frac{1}{2}\sum_n \overline{(a_n{}^2+b_n{}^2)}\cos 2\pi f_n\tau=\sum_n \sigma_n{}^2\cos 2\pi f_n\tau\end{aligned} \tag{28.14}$$

(28.10) を用いると

$$C(\tau)=\int_0^\infty G(f)\cos 2\pi f\tau df \tag{28.15}$$

このように相関関数はパワースペクトルのフーリエ余弦変換であることがわかる．(27.6) において

$$u=2\pi f$$

$$2\sqrt{2\pi}\,g(u)=G(f)$$

とおけば，先に述べた (27.5) と (27.6) の公式を用いることができ，(27.5) から

$$\boxed{G(f)=4\int_0^{\infty}C(\tau)\cos 2\pi f\tau d\tau} \tag{28.16}$$

が得られる．これと (28.15) がともにウィナー-ヒンチンの定理である．これは明らかな物理的意味をもっている．相関関数はランダム過程がいかに急速に変化するかを示すものである．

例題 28.1　いま

$$C(\tau)=e^{-\tau/\tau_c} \tag{28.17}$$

で与えられるとする．系の状態を $x(t)$ で測るとき，τ_c は状態の変化が e^{-1} 以上にはならないでいるような平均時間を与える．τ_c を持続時間あるいは**相関時間**とみなしてよい．そのとき物理的には $1/\tau_c$ よりずっと高い振動数はパワースペクトルにはあまりきいてこないと期待される．いま $C(\tau)$ が (28.17) で与えられるとすると，ウィナー-ヒンチンの定理から

$$G(f)=4\int_0^{\infty}e^{-\tau/\tau_c}\cos 2\pi f\tau d\tau=\frac{4\tau_c}{1+(2\pi f\tau_c)^2} \tag{28.18}$$

これから，図 28.1 で示されているように，そのパワースペクトルは $2\pi f\approx 1/\tau_c$ のところまでは平らでそれより高い振動数のところでは $1/f^2$ で減少している（振動数の目盛りは対数でとられている）．大体において相関関数 $e^{-\tau/\tau_c}$ をもつ雑音スペクトルは $f_c\approx 1/2\pi\tau_c$ までは“白い”．

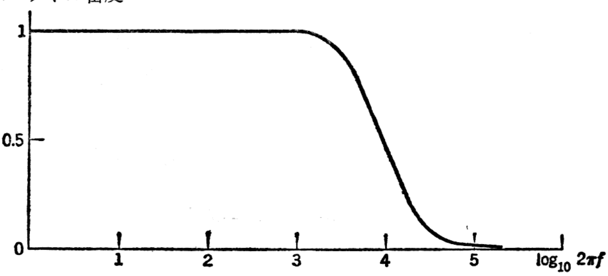


図 28.1　$\tau_c=10^{-4}$ sec の指数型相関関数における $\log_{10}2\pi f$ に対するスペクトル密度

確率過程のショット効果表示　ショット雑音というのはランダムな時刻に生ずる多くのかく乱の重ね合せによって生じる．例としては屋根にあたる雨粒とか真空管の陽極に到達する電子があげられる．おのおののかく乱が到達時刻 $t=0$ のまわりに $F(t)$ の信号を生ずる場合を考えよう．そのときに時刻 t_k に到達したN個のかく乱による全体の効果は

$$x(t)=\sum_{k=1}^{N}F(t-t_k) \tag{28.19}$$

である．到達時刻 t_k を $t=0$ と T の間の一様分布の 確率変数と仮定する． フーリエ係数の一般的な表示を用いれば

$$a_n=\frac{2}{T}\int_0^T x(t)\cos 2\pi f_n t dt \tag{28.20}$$

$$b_n=\frac{2}{T}\int_0^T x(t)\sin 2\pi f_n t dt \tag{28.21}$$

ここで $f_n=n/T$ である．これから

$$a_n-ib_n=R_n e^{-i\varphi_n}\sum_{k=1}^{N} e^{-in\theta_k} \tag{28.22}$$

ここで

$$\theta_k=2\pi t_k/T \tag{28.23}$$

$$R_n e^{-i\varphi_n}=\frac{2}{T}\int_0^T F(t)e^{-2\pi i f_n t}dt \tag{28.24}$$

いま（28.22）を用いれば

$$a_n=R_n\sum_{k=1}^{N}\cos(n\theta_k+\varphi_n) \tag{28.25}$$

$$b_n=R_n\sum_{k=1}^{N}\sin(n\theta_k+\varphi_n) \tag{28.26}$$

θ_k が独立な確率変数であるから，余弦や正弦の項も独立な確率変数である．中心極限定理はそれらの和が T を固定して $N\to\infty$ としたときに正規分布となることを教えてくれる．このようにNの大きな極限ではショット雑音に対する係数 a_n, b_n が正規変数となることがわかる．このことはこの節では本質的には用いていないが，知っておくと便利である．しかしながらこれが成り立つためには与えられた時刻における x の値には多数の事象からの寄与があることが必要である．

ライスは広範囲の雑音の問題，たとえば，雑音の包絡線の分布，単位時間当りの雑音電流が0になる回数の期待値，包絡線のゆらぎの速度とか非線形装置における雑音の問題などを扱うのに雑音のフーリエ表示を用いた．

ウィナー-ヒンチンの定理の別の導き方　$x(t)$ をフーリエ積分に展開する．

$$x(t)=\int_{-\infty}^{\infty}A(f)e^{2\pi i f t}df \tag{28.27}$$

$x(t)$ は実数なので

$$x(t)=x^*(t)=\int A^*(f)e^{-2\pi i f t}df$$
$$=\int A^*(-f)e^{2\pi i f t}df$$

これから

$$A(f)=A^*(-f) \tag{28.28}$$

それゆえに

$$A(f)A^*(f)=A^*(-f)A(-f)$$

であり，$|A(f)|^2$ は f の偶関数である．

パーセヴァルの定理を使うと

$$\langle x^2\rangle=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2}x^2(t)dt=\lim_{T\leftarrow\infty}\frac{2}{T}\int_0^\infty|A(f)|^2df \tag{28.29}$$

を得る．パワー密度 $G(f)$ を次の式で定義する，

$$G(f)=\lim_{T\to\infty}\frac{2}{T}\overline{|A(f)|^2} \tag{28.30}$$

ここで平均は集団についてとる．すると

$$\overline{\langle x^2\rangle}=\int_0^\infty G(f)df \tag{28.31}$$

となる．

ランダム過程 x の相関関数は

$$C(\tau)=\langle x(t)x(t+\tau)\rangle=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T x(t)x(t+\tau)dt \tag{28.32}$$

で定義される．相関関数は多くの場合においてランダム過程についての手に入る情報をすべて含んでいる．(28.27) を用いると

$$C(\tau)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\iiint A(f)e^{2\pi ift}A(f')e^{2\pi if'(t+\tau)}dtdfdf'$$

$$=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^\infty dfA(f)A(-f)e^{-2\pi if\tau}$$

2番目の式にうつるときにはフーリエ積分定理 (27.1) を用いる．さらに

$$C(\tau)=\lim_{T\to\infty}\frac{2}{T}\int_0^\infty|A(f)|^2\cos 2\pi f\tau df \tag{28.33}$$

(28.30) をつかい，右辺の集団平均をとると

$$C(\tau)=\int_0^\infty G(f)\cos 2\pi f\tau df \tag{28.34}$$

となり (28.15) と一致する．フーリエ余弦変換をすれば

$$G(f)=4\int_0^\infty C(\tau)\cos 2\pi f\tau d\tau \tag{28.35}$$

例題 28.2　ガウス確率過程について

$$\overline{x^2(t)x^2(t+\tau)}$$

を計算しよう．$x^2(t)$ をエネルギーとすると，これはエネルギーの相関関数を表わすものである．いくつかの方法で求めることができる．(28.14) におけるように，$x(t)$ のフーリエ表示をつかって，適当な3角関数の関係を使い平均をとることによって求めることもできる．それよりもっと労力が少なく，有益な方法は2次元ガウス分布を用いることである．

2 変数 x_1, x_2 のもっとも一般的なガウス分布は

$$W(x_1, x_2)=\frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2(1-\rho^2)^{1/2}}\exp\left[-\frac{1}{2(1-\rho^2)}\left\{\frac{x_1^2}{\sigma_1^2}+\frac{x_2^2}{\sigma_2^2}-\frac{2\rho x_1 x_2}{\sigma_1\sigma_2}\right\}\right] \quad (28.36)$$

である．ここで $W(x_1, x_2)dx_1dx_2$ は系を x_1 の付近の dx_1 の中と，x_2 の付近の dx_2 の中に見出す確率である．直接に積分をすれば

$$\overline{x_1^2}=\sigma_1^2 \qquad \overline{x_2^2}=\sigma_2^2 \qquad \overline{x_1x_2}=\sigma_1\sigma_2\rho \quad (28.37)$$

このように ρ は規格化した相関係数の意味をもっている．$\overline{x_1^2}=\overline{x_2^2}$ の場合には，その特別な形として

$$W(x_1, x_2)=\frac{1}{2\pi\sigma^2(1-\rho^2)^{1/2}}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2(1-\rho^2)}\{x_1^2+x_2^2-2\rho x_1x_2\}\right] \quad (28.38)$$

となる．

いま $x_1=x(t), x_2=x(t+\tau)$ とおくと

$$\overline{x^2(t)x^2(t+\tau)}=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dx_1dx_2x_1^2x_2^2W(x_1, x_2) \quad (28.39)$$

であり，ここで $W(x_1, x_2)$ として (28.38) を用い，ρ には規格化した相関関数

$$\overline{x(t)x(t+\tau)}=\overline{x^2(t)}\rho=\sigma^2\rho \quad (28.40)$$

を使う．(28.39) の積分は面到であるがふつうの定積分で求められる．dx_2 について積分は，$\varepsilon^{-1}=2\sigma^2(1-\rho^2)$ として

$$\frac{1}{2\pi\sigma^2(1-\rho^2)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}dx_1e^{-\epsilon(1-\rho^2)x_1^2}\left[\frac{1}{2}(\pi/\epsilon^3)^{1/2}x_1^2+\rho^2(\pi/\epsilon)^{1/2}x_1^4\right]$$

となる．

dx_1 についての最後の積分の結果は $\sigma^4(1+2\rho^2)$ であるので，われわれの求める結果は

$$\overline{x^2(t)x^2(t+\tau)}=\sigma^4[1+2\rho^2(\tau)] \quad (28.41)$$

である．$\tau=0$ とすると，規格化から $\rho(0)=1$ でなければならないから

$$\overline{x^4(t)}=3\sigma^4 \quad (28.42)$$

これは問題 25.2 の結果に一致する．

問題 28.1 (a) (28.38) の $W(x_1, x_2)$ にもとづく条件付確率分布 $P(x_1|x_2, \tau)$ を見出せ．

(b) $\rho(\tau)=e^{-\tau/\tau_c}$ のとき，$\tau\ll\tau_c$ に対する $P(x_1|x_2, \tau)$ を論じ，境界条件

$$P(x_1|x_2, 0)=\delta(x_1-x_2)$$

をもつ拡散問題との関連を示せ．

問題 28.2 τ_0 秒毎に値がランダムに変わり，そのとき以外では一定であるような関数を考えよ．$|\tau|\leq\tau_0$ に対しては相関関数が

$$C(\tau)=\overline{f(t)^2}\left[1-\frac{|\tau|}{\tau_0}\right] \quad (28.43)$$

となることを示せ．パワースペクトルを求めよ．

参考文献

J. Lawson and G.E. Uhlenbeck, Threshold signals, McGraw-Hill, New York, (1950)

29　ナイキストの定理

ナイキスト (Nyquist) の定理は実験物理学や電子工学の分野で非常に重要である．この定理は熱平衡にある系によって作られる熱雑音を定量的に表わすもので実験装置の信号雑音比の極限の値を評価するのに必要なものである．ナイキストの定理の最初の形では温度Tで熱平衡にある抵抗の抵抗Rの両端に生ずる平均2乗電圧が

$$\overline{V^2}=4RkT\Delta f \qquad (29.1)$$

で与えられるというものである．ここでΔfは電圧のゆらぎが測定される周波数帯幅であって求める領域の外のすべてのフーリエ成分は考えない．28節で述べたスペクトル密度$G(f)$の定義を思い出せばナイキストの結果は

$$G(f)=4RkT \qquad (29.2)$$

のように書くことができる．これは厳密にはパワー密度ではない．パワー密度なら$G(f)/R$のはずである．この節では相関時間または緩和時間と混同しないようにkTをτとかくことはやめる．抵抗体からそれと整合する負荷に出される単位周波数幅当りの最大熱雑音出力は$G(f)/4R=kT$である．係数の4は負荷R'に与えられる出力が

$$\overline{I^2}R'=\overline{V^2}R'/(R+R')^2$$

であり，整合するとき ($R'=R$) は$\overline{V^2}/4R$となることによる．この回路は図29.1に示される．

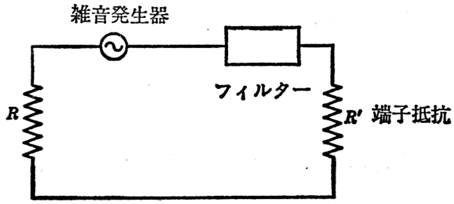


図 29.1　ノイズ発生器はパワースペクトル$G(f)=4RkT$を出す．フィルターが単位周波数幅を通すとすると抵抗R'は電力$2RkT$を吸収する，R'はRと整合している．

この節ではナイキストの定理を2通りの方法で導く．第1ははじめてナイキストが導いた伝送線による方法に従い，第2は微視的な議論を用いて行なう．もっと他の導き方は30

節に示す.

伝送線による導出　29.2図のように長さ l で特性インピーダンス $Z_c=R$ をもった損失のない伝送線が両端を抵抗 R に結んである場合を考えてみよう. このときには回路を伝播するすべてのエネルギーは反射しないで対応する抵抗に吸収されるという意味で回路は両端で整合している. 回路全体が温度 T に保たれているとする.

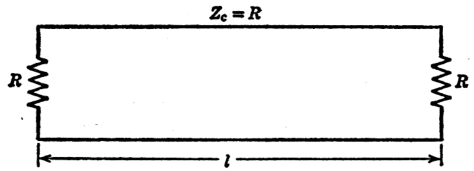


図 29.2　ナイキストの定理の導出に考えられた整合した終端をもった長さ l の伝送線.

22節で黒体輻射について議論したときと同様に, 伝送線は周波数範囲

$$\delta f=\frac{c'}{l} \tag{29.3}$$

に2つの電磁モードをもつ (おのおのは別の方向に伝播する). ここで c' は伝送線の伝播速度とする. 各モードは平衡状態では, (22.2) に従って, エネルギーとして

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$$

をもつ. ここでは一般に古典的な極限 $\hbar\omega\ll kT$ を問題にするのでモード当りの熱エネルギーは kT としてよい. これから周波数範囲 Δf の伝送線上のエネルギーは

$$2kTl\Delta f/c' \tag{29.4}$$

であってエネルギーが伝送線から1方向に流れ出る割合 (単位時間に流れる量) は

$$kT\Delta f \tag{29.5}$$

一端で伝送線を流れる電力はすべて終端抵抗 R に吸収される. 終端インピーダンスが伝送線に整合しているので反射はない. 負荷は入力と同じ割合でエネルギーを放出する. 負荷への入力電力は

$$\overline{I^2}R=kT\Delta f$$

$V=I(2R)$ であるから

$$\overline{V^2}/R=4kT\Delta f \tag{29.6}$$

となる. これがナイキストの定理である.

微視的な導出　単位体積当り N 個の電子をもち, 長さ l, 面積 A で抵抗 R の抵抗体を考えてみよう. 担体の緩和時間を τ_c とする. 電子はマクスウェル分布をしているとして取り扱う. しかし後で示されるように雑音電圧はそのような詳細なことにはよらない. 抵抗の

原因となるメカニズムの詳細には関係なく抵抗の値のみを含むことがわかる．

まず

$$V=IR=RAj=RANe\bar{u} \tag{29.7}$$

となることに注意しよう．ここで V は電圧，I は電流，j は電流密度であり，$\bar{u}$ は抵抗体を流れる電子の平均（あるいはドリフト）速度成分である．NAl は試料の電子の総数であるから

$$NAl\bar{u}=\sum u_i \tag{29.8}$$

すべての電子についての和をとる．このようにして

$$V=(Re/l)\sum u_i=\sum V_i \tag{29.9}$$

ここで

$$V_i=Reu_i/l \tag{29.10}$$

u_i は確率変数であるから，V_i もまた確率変数である．スペクトル密度 $G(f)$ は幅 Δf で

$$\overline{V_i^2}=G(f)\Delta f \tag{29.11}$$

の性質をもっている．相関関数が

$$C(\tau)=\overline{V_i(t)V_i(t+\tau)}=\overline{V_i^2}e^{-\tau/\tau_c} \tag{29.12}$$

の形に書かれると仮定する．τ_c は伝導電子の飛程の緩和時間または平均時間である．この仮定は詳細な検討の上で成り立つことがわかっている．ウィナー－ヒンチンの定理から，先の結果を用いれば

$$\begin{aligned}G(f)&=4(Re/l)^2\overline{u^2}\int_0^\infty e^{-\tau/\tau_c}\cos 2\pi f\tau d\tau\\&=4(Re/l)^2\overline{u^2}\frac{\tau_c}{1+(2\pi f\tau_c)^2}\end{aligned} \tag{29.13}$$

となる．室温における金属では一般に $\tau_c<10^{-13}$ であるから，直流からマイクロ波の領域では $2\pi f\tau_c\ll 1$ であり無視し得る．

$$\frac{1}{2}m\overline{u^2}=\frac{1}{2}kT \tag{29.14}$$

を思い出せば

$$\overline{u^2}=kT/m \tag{29.15}$$

このように周波数幅 Δf では

$$\begin{aligned}\overline{V^2}&=NAl\overline{V_i^2}=NAlG(f)\Delta f\\&=NAl4\left(\frac{kT}{m}\right)\left(\frac{Re}{l}\right)^2\tau_c\Delta f\end{aligned} \tag{29.16}$$

または

$$\boxed{\overline{V^2}=4kTR\Delta f} \tag{29.17}$$

となり求める結果を得る．ここで電気伝導の理論から σ を電気伝導度とすると

$$\sigma=Ne^2\tau_c/m \tag{29.18}$$

であり，また初等的な関係

$$R=l/\sigma A \tag{29.19}$$

を用いた．

(29.18) の関数をうまく説明する最も簡単な方法はドリフト速度方程式

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau_c}\right)\bar{u}=eE \tag{29.20}$$

を解くことであり，定常状態（または $\omega\tau_c\ll1$）に対しては

$$\bar{u}=e\tau_c E/m \tag{29.21}$$

となる．これから易動度（単位電場におけるドリフト速度）は

$$\mu=\bar{u}/E=e\tau_c/m \tag{29.22}$$

で与えられ，電気伝導度については

$$\sigma=j/E=Ne\bar{u}/E=Ne^2\tau_c/m \tag{29.23}$$

が得られる．

ここで電子の速度について古典（マクスウェル）分布を仮定したが，このことは雑音出力に何ら影響を及ぼさないことを証明しておこう．図 29.3 のような抵抗 R のフェルミ-ディラック分布をする線が抵抗Rのマクスウェル分布をもつ線に特性インピーダンス $Z_c=R$ の伝送線によって結ばれている場合を考える．$Z_c=R$ なので伝送線は両方の抵抗体と釣り合わされており，おのおのに他の抵抗体から放出される熱雑音をすべて伝えることになる．いま両方の抵抗体が始め同じ温度Tにあるとすると，一方の線が他方の線よりも熱せられることはない．それゆえ生ずる雑音出力は同じであり，このことは $\overline{V^2}$ がRのみに依存し，伝導のメカニズムの詳細にはよらないことを証明している．実際には出力スペクトルがどんな周波数でも同じことを証明しなければならない．このためには回路に狭い周波数帯域のフイルターをいれて置く．上にのべた議論をフィルターを通った周波数の出力に対して適用すればよいのである．

$\overline{V^2}$ のRやTに対する依存関係は J.B. Johnson, Phys. Rev. **32**, 97 (1928) によって最初に注意深く研究された．ジョンソンは雑音出力からボルツマン定数 k を求め，正確な値の8％の誤差内の値を得た．温度と Δf を一定にしたとき $\overline{V^2}$ と R との関係を示す彼の結果

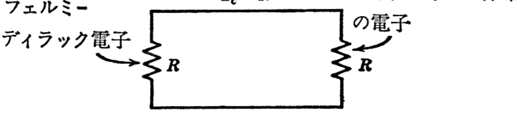


図 29.3　ナイキストの定理が電子の分布にはよらないことを示す装置．片方の抵抗体から放出される出力は他の抵抗体に吸収される．熱平衡では放出される出力は同じでなければならない．さもなければ一方の抵抗体が他よりも熱せられることになる．

は図 29.4 に示されている．

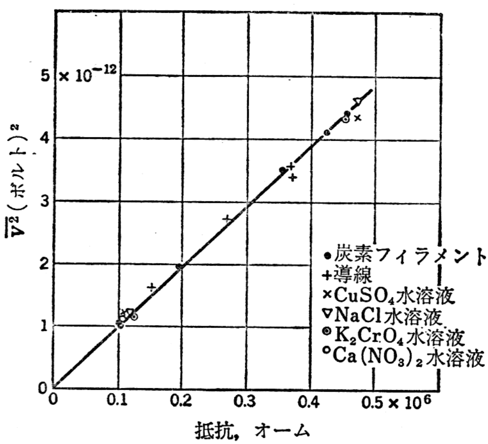


図 29.4　種々の伝導体についての抵抗と電圧の 2 乗
(J.B. Johnson による)

問題 29.1　300K でバンド幅 5,000 ヘルツに対する $\overline{V^2}/R$ をワットで表わせ．

問題 29.2　(29.12) に関連して，1 次元ガウス過程は相関関数が $C(\tau)\propto e^{-\tau/\tau_0}$ で表わされる場合にのみマルコフ的であることを証明せよ．この結果はドーブ (Doob) によるものである．この定理を示すためにライスの方法に従って分布関数 $P_3(y_1y_2y_3)$, $P_2(y_1y_2)$ を計算せよ．これから条件付確率 $P_3(y_1y_2|y_3)$ が求められ，マルコフ過程に対しては $P_2(y_2|y_3)$ と等しくなければならない．この等式は

$$C(t_3-t_1)=C(t_2-t_1)C(t_3-t_2)$$

のときにのみ満たされ，この解は $C(\tau)\propto e^{-\tau/\tau_0}$ である．

問題 29.3　パワースペクトル $G(f)$ を (29.2) のように定義すると，インピーダンス

$$Z(f)=R(f)+iY(f)$$

に生ずるランダムな電圧のパワースペクトルは

$$G(f)=4R(f)kT$$

となることを示せ．

参考文献

H. Nyquist, Phys. Rev. **32**, 110 (1928)

R. Kubo, Repts. Prog. in Phys. **29**, 255 (1966)

G. H. ワニアー，西川恭治，川村清訳　統計物理学 I，II　紀伊国屋書店，(1957) 第 22, 23 章

30　ナイキストの定理の応用

入力 I（力，電圧，電流等）が出力 O（変位，ふれ，速度，電流等）を生ずるような系を考えるときには，しばしば入力雑音による出力の雑音を知ることが重要になる．入力 $A(f)\exp(2\pi ift)$ が出力 $Z(f)A(f)\exp(2\pi ift)$ を生じるような，複素応答関数 $Z(f)$ によって特性づけられる応答をもった線形な系を考えよう．時間 T の間の入力雑音がフーリエ積分

$$\int A(f)\exp(2\pi ift)df$$

で表わされるとすると，その結果としての出力のゆらぎは

$$\int Z(f)A(f)\exp(2\pi ift)df$$

で表わされる．入力のパワースペクトル $G_I(f)$ は

$$\lim_{T\to\infty}\frac{2}{T}\overline{|A(f)|^2}$$

で与えられ，出力のパワースペクトル $G_O(f)$ は

$$\lim_{T\to\infty}\frac{2}{T}\overline{|Z(f)A(f)|^2}$$

となる．ここで両方の場合に対してわれわれの通常の定義が用いられている．これから

$$G_O(f)=|Z(f)|^2G_I(f) \tag{30.1}$$

と

$$\overline{O^2}=\int_0^\infty G_O(f)df=\int_0^\infty |Z(f)|^2G_I(f)df \tag{30.2}$$

が得られる．このように線形な系に対しては入力雑音のパワースペクトルがわかれば，容易に出力のゆらぎのパワースペクトルと平均2乗値を見出すことができる．パワースペクトルが重要なのは主としてこのためである．関数 $Z(f)$ は場合に応じて実験からかあるいは理論的解析から決められる．

例として減衰する調和振動子を考えてみよう．ここには周波数に無関係なパワースペクトルをもったゆらぎの力が働いているとする．加えられた力 $A\exp(2\pi ift)$ は方程式

$$m\ddot{x}+\beta\dot{x}+cx=A\exp(2\pi ift) \tag{30.3}$$

から決まる出力のふれ x を生じる．この定常解は

$$x=[c-4\pi^2mf^2+2\pi i\beta f]^{-1}A\exp(2\pi ift) \tag{30.4}$$

であり，これから

$$Z(f)=[c-4\pi^2mf^2+2\pi i\beta f]^{-1} \tag{30.5}$$

(30.2) を用いれば，入力スペクトルを G_N とすると，G_N が周波数によらないことを仮定したので

$$\overline{x^2}=G_N\int_0^\infty\{(c-4\pi^2mf^2)^2+4\pi^2\beta^2f^2\}^{-1}df$$

$$=G_N\frac{1}{4\beta c} \qquad (30.6)$$

この積分はビーラン・ド・アーン (Bierens de Hahn) の定積分表など通常の表に計算されている．

入力雑音のパワースペクトルは一定ではないが系が非常に共鳴しやすいとき($\sqrt{cm}\gg\beta$)には，$|Z(f)|^2$ は共鳴周波数

$$f_R=(1/2\pi)\sqrt{c/m} \qquad (30.7)$$

のところで急なピークをもち，この場合には $G_N(f)$ はその積分を f_R における値に置き換えることができる．このときには

$$\overline{x^2}=G_N(f_R)\frac{1}{4\beta c} \qquad (30.8)$$

となる．

ナイキストの関係の一般化　上に考えた大きさ β の減衰は，減衰の働く特定の系には無関係な統計的性質をもったゆらぎの力から生ずると仮定しよう．このような減衰には，たとえば，気体中をゆるやかに動く剛体に働く粘性減衰がある．この系は周波数 f_R で共鳴すると仮定しよう．系とその周りとが温度 T で平衡にあるとすると，エネルギーの等分配の法則から

$$\overline{cx^2}=kT \qquad (30.9)$$

である．それゆえに (30.8) の結果から

$$G_N(f_R)=4\beta kT \qquad (30.10)$$

f_R は任意に取り得るから，パワースペクトルはすべての周波数でこの値をもつことになる．

この結果は明らかに 29 節で得られたナイキストの式に似ている．事実 LCR 共鳴回路におけるエネルギーを考えるとするとナイキストの結果はここで述べた方法で得られる†．q を平衡にある系の一般化座標とすると，$-\beta\dot{q}$ の形の減衰力がある時にはいつでも，$4\beta kT$ のパワースペクトルをもったゆらぎ力が存在する．

(30.10) 式はゆらぎ力に対していまもとめたパワースペクトルから共鳴していない系に対して等分配の結果が導かれることを示している．これが成り立たなければ理論がつじつまが合わないことになる．するとわれわれはランダム力は減衰力の働いている系とは無関係な性質をもっているという仮定かまたは巨視的な座標に統計力学が適用できるという仮定のいずれかを捨てなければならなかっただろう．この 2 番目の仮定は詳細な微視的なハミルトニアンにおいて減衰力に対応する項はすべての起こりそうな配位に対して小さいと

† たとえば，R. Becker, Theorie der Wärme, Springer, Berlin, (1955) pp. 282–285 をみよ

仮定するに等しい．このことはもっともらしいが自明ではない．この2つの仮定から出て来る結果はわれわれの手に入る実験の結果と一致している．

$hf \simeq kT$ のような非常に高い周波数では振動子の平均エネルギーに対する kT の式はその量子論的書き換え

$$\frac{hf}{\exp(hf/kT)-1}$$

で置き換えられねばならないだろう．このことはパワースペクトルにおいて高い周波数が切断されることになる．さらに減衰 β は減衰に関与する粒子の衝突時間の逆数の大きさの周波数位になると周波数に依存するようになる．ナイキストの関係とその量子論修正式はその抵抗やインピーダンスがいまわれわれの考えている周波数の下での値がわかっているならば，やはり成り立つであろう．

検流計のゆらぎ　検流計は2つの異なったゆらぎ力が働く系の興味ある例である．その1つは分子衝突によるものであり，もう1つはコイルの電子ゆらぎによる．

I, κ_0 と c をそれぞれ慣性モーメント，力学的減衰定数およびねじれ定数としよう．R は電流回路の抵抗，g はコイルの有効磁束結合係数である．回路のインダクタンスは無視できると仮定する．$P(t)$ と $V(t)$ を分子衝突による偶力と電子のゆらぎ電圧とすると，ふれ θ と電流 i は

$$I\ddot{\theta}+\kappa_0\dot{\theta}+c\theta=P(t)+gi \tag{30.11}$$

$$Ri=V(t)-g\dot{\theta} \tag{30.12}$$

で与えられる．これから電流を消去すると

$$I\ddot{\theta}+(\kappa_0+g^2/R)\dot{\theta}+c\theta=P(t)+(g/R)V(t) \tag{30.13}$$

$P(t)$ と $V(t)$ は独立であるから，右辺のゆらぎの偶力のパワースペクトルはおのおのの寄与を加えればよい．(30.10) の結果に β の代りに (κ_0+g^2/R) を用いれば

$$G_P+\frac{g^2}{R^2}G_V=4kT(\kappa_0+g^2/R) \tag{30.14}$$

すると (30.6) から

$$\overline{\theta^2}=\frac{4kT(\kappa_0+g^2/R)}{4(\kappa_0+g^2/R)c}=\frac{kT}{c} \tag{30.15}$$

が得られるがこれは丁度エネルギーの等分配から期待されるものである．

ここでの議論によって余分にゆらぎ力が加わったときに平衡にある系のゆらぎが等分配の値以上に増加しないのはなぜかという理由がはっきりわかる．そうであるべきだということはしばしば予想されていたことではある．加えられたゆらぎ力は余分な減衰をもたらして，そのゆらぎ力の効果をちょうど打ち消すようになるのである．

マッコンビ (McCombie) に従って次の興味ある場合を考えよう．検流計は温度 T_1 にありそしてすべての回路抵抗は実際には温度 T_2 に冷やされた（検流計の外部にある）抵抗にあるとする．系はもはや平衡状態にはない．(30.13) の右辺のゆらぎ量のパワースペ

クトルはこのときには

$$4\kappa_0 kT_1+4(g^2/R)kT_2$$

になる．もし平衡状態にあるときに減衰κがパワースペクトルG_κのゆらぎをともなうとすれば，温度は

$$T=\frac{G_\kappa}{4k\kappa} \tag{30.16}$$

で定義される．この場合には同様に仮の有効雑音温度として

$$T_{\mathrm{eff}}=\frac{\kappa_0 T_1+(g^2/R)T_2}{\kappa_0+g^2/R} \tag{30.17}$$

を定義できる．温度はゆらぎの議論においてはたんにパワースペクトルと減衰の比として入ってくるので，ゆらぎに対してはちょうど温度T_{eff}にある系と同様なふるまいをする．とくに

$$c\overline{\theta^2}=kT_{\mathrm{eff}} \tag{30.18}$$

となる．

測定の精度におよぼすゆらぎによる制限　定数I, κ_0, cをもったねじり振子を用いて偶力を測定することを考えよう．系がその最終的なふれに達した時にふれを観測してθとすると，偶力Pは$c\theta$となる．θに$\Delta\theta$のゆらぎがあるとPの評価にはΔPの誤差を生じる．ここで

$$\Delta P=c\Delta\theta \tag{30.19}$$

従って，等分配の結果から

$$\overline{\Delta P^2}=c^2\overline{\Delta\theta^2}=ckT \tag{30.20}$$

このように1回の読みによる測定の平均2乗誤差は小さなねじれ定数cを用いれば減少する．しかしながら，cを小さくすると加えた偶力に系が応答する時間が長くなる．われわれがふつう関心をもつのは全部の測定を時間Sの間にしなければならない時にどんな精度が得られるかである．われわれの系は臨界減衰系であって，$\kappa_0=2\sqrt{Ic}$であるとし，系が実際上その最終ふれに達する時間の後に読み取ったとする†．測定時間Sは$2\pi\sqrt{I/c}$であり，cは$\pi\kappa_0/S$で表わされるので(30.20)を用いれば

$$\overline{\Delta P^2}=\pi\kappa_0 kT/S \tag{30.21}$$

となる．これはいま考えている方法を用いて与えられた温度で与えられた時間内に測定を行なって不確定さを小さくするには減衰を小さくする必要があることを示している．この結果は一般に成り立つものである．何故なら時間Sの間の偶力のゆらぎの平均を考える．後に示すように，そのような時間平均の平均2乗値は$2\kappa_0 kT/S$である．ゆらぎの時間平均と測定している定常的な偶力の一部を区別することはできない．従って偶力の平均2乗誤差は少くとも$2\kappa_0 kT/S$となるからである．上に議論した簡単な方法によって精度のこの限界にいかに近い値が得られるかということは驚くほどである．応答時間に比べて長い

---

† 正確には，最終ふれの99.8%，$=1-e^{-2\pi}$

時間にわたる平均を取る方法によって実際に限界ぎりぎりの値が得られることを示すことができる．かく乱が非常に低い周波数（ドリフト）に限られる場合にはこのかく乱と区別するために信号を切断しておくることが有効である．しかしながらパワースペクトルが定数であるような雑音に対しては，そのような工夫は役に立たない．

ゆらぎ偶力を時間にわたって平均したものの平均2乗値を求める．装置は

$$O(t)=\frac{1}{S}\int_{t-S}^{t}I(\tau)d\tau \tag{30.22}$$

に従うと仮定する．出力の平均2乗値はちょうど時間平均の平均2乗値になる．この装置への入力が $A\exp(2\pi if\tau)$ とすると，出力は

$$\frac{1}{S}\int_{t-S}^{t}A\exp(2\pi if\tau)d\tau=Ae^{2\pi ift}\{1-e^{-2\pi ifS}\}/2\pi ifS \tag{30.23}$$

これは $Z(f)$ を与え，$|Z(f)|^2$ は $(\sin^2\pi fS)/\pi^2f^2S^2$ になることがわかる．それゆえ出力の平均2乗値は

$$G_P\int_0^{\infty}\frac{\sin^2\pi fS}{\pi^2f^2S^2}df=G_P/2S=2\kappa_0kT/S \tag{30.24}$$

となり，これが求める結果である．

フィードバック減衰 低温にしなくても，雑音を非常に小さくするような減衰を作ることが可能である．たとえば懸垂したねじれ振子系のねじれをランプ―鏡―光電管によって記録することにし，そのときに懸垂系に角速度に比例し反対向きに偶力をフィードバックとして与えるとする．このような装置ではそのゆらぎ偶力はこの装置の減衰偶力に比べて任意に小さくすることができる．このことは非平衡な装置が用いられているので一般化されたナイキストの結果に反するものではない．このような雑音のない減衰の可能性はミラツ (Milatz)†によって実験から証明されている．平衡な減衰 κ_0 に雑音のない減衰 κ_N を加えたとすると，そのゆらぎのパワースペクトルは，やはり κ_0 に対応するものである．それゆえ (30.17) で定義した有効温度は

$$T_{\mathrm{eff}}=\frac{\kappa_0}{\kappa_0+\kappa_N}T$$

で与えられる．この有効温度は自由に小さくすることができる．ゆらぎと測定の精度に関する限りは，系はちょうど通常の減衰 $\kappa_0+\kappa_N$ をもち T_{eff} に等しい温度にあるようにふるまうものであるということを強調しておかなければならない．しかし雑音のない減衰を加えても実際の温度，通常の減衰に対する精度の限度 $2\kappa_0kT/S$ を小さくすることはない．われわれは係数 $\kappa_0/(\kappa_0+\kappa_N)$ だけ温度の効果を減じたけれども，これはこの係数の逆数だけ減衰を増すことによってはじめてできたのである．重要なのは減衰定数と温度の積であり，これは変らない．限界を証明するのに用いた議論は雑音のないフィードバックがあっても影響されないので，実際の通常の減衰に対する限界を変えることができないのは明らかである．

† J.M. Milatz and J.J. Van Zolinger, Physica **19**,181 (1953).

精度の限界を変えることはないけれども，雑音のない減衰を加えることは実際には非常に役に立つものである．たとえば精度を損わないで，減衰を臨界まで増すことができ，これはしばしば都合のよいことがある．

問題 30.1　(a) ゆらぎ量 $x(t)$ の平均2乗値と相関関数を用いて $[x(t)-x(t-\tau)]$ の平均2乗値を表わせ．(b) 入力が $x(t)$ のときに，出力が $[x(t)-x(t-\tau)]$ で与えられる装置の $Z(f)$ を見出し，$x(t)$ のパワースペクトルを用いて出力の平均2乗値を求めよ．

参考文献

C.W. McCombie, Repts. Prog. in Phys. **16**, 266 (1953)

31　ブラウン運動

ブラウン運動というのは熱運動による物体の運動を意味している．普通は小さな巨視的な粒子に関して用いられるが，また1つの原子や分子にも適用されてきた．

液体の中に浮かんでいる1つの粒子の運動の方程式を考える．

$$M\dot{v}=K(t) \tag{31.1}$$

ここで $K(t)$ は液体の分子が粒子に衝突することによって生じるゆらぎ力である．いま $K(t)$ が2つの部分に分けられるという重要な仮定をすると，

$$K(t)=-\beta Mv+MA(t) \tag{31.2}$$

ここで $-\beta Mv$ の項は速度 v で動いている粒子への普通の粘性抵抗であり，$MA(t)$ は静止している粒子への分子衝突の効果を表わす平均値0のランダムな力である．粘性抵抗はまた分子衝突から生じることは勿論である．粒子が運動している時には衝突による分子の運動量の変化は粒子の前面における方が後ろからの場合よりも大きい——それゆえ粒子の速度をおとさせる正味の平均力がある．このようにして運動の方程式は

$$\dot{v}=-\beta v+A(t) \tag{31.3}$$

となる．

η を粘性係数とすると，半径 R の球に対してはストークスの法則から

$$M\beta=6\pi R\eta \tag{31.4}$$

が与えられる．この法則は，遠心分離器による研究や核磁気共鳴の実験においてわかったように，分子程度の大きさに到るまでまったく良くあてはまる．

(31.3) に x を掛けると

$$x\ddot{x}=-\beta x\dot{x}+xA(t) \tag{31.5}$$

ここで

$$\frac{d}{dt}x^2=2x\dot{x} \tag{31.6}$$

$$\frac{d^2}{dt^2}x^2=2(\dot{x})^2+2x\ddot{x} \tag{31.7}$$

であるから

$$x\ddot{x}=\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}x^2-(\dot{x})^2 \tag{31.8}$$

となる．(31.5) から

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}x^2-(\dot{x})^2=-\frac{\beta}{2}\frac{d}{dt}x^2+xA(t) \tag{31.9}$$

が得られる．x と A との間には相関がないので，$xA(t)$ の時間平均は 0 である．等分配から

$$\overline{(\dot{x})^2}=kT/M \tag{31.10}$$

である．$\dfrac{d}{dt}(x^2)$ の時間平均を α とすると，(31.9) の時間平均は

$$\frac{1}{2}\frac{d\alpha}{dt}-\frac{kT}{M}=-\frac{\beta}{2}\alpha \tag{31.11}$$

となる．積分すれば

$$\alpha=\frac{2kT}{M\beta}+Ce^{-\beta t} \tag{31.12}$$

となる．ここで C は定数である．われわれは過度的な項には興味がない．それはただ初期条件にあわせる役目をするだけのものである．時間平均を表わすのに角括弧を用いると，これから

$$\left\langle\frac{d}{dt}(x^2)\right\rangle=\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle=\frac{2kT}{M\beta} \tag{31.13}$$

または

$$\langle x^2\rangle=\frac{2kT}{M\beta}t \tag{31.14}$$

が得られる．ストークスの法則の成り立つ特別な場合には，上の式は

$$\boxed{\langle x^2\rangle=kTt/3\pi R\eta} \tag{31.15}$$

を与える．この式はアインシュタインによって最初に与えられたものである．われわれの導き方はランジュバン (Langevin) によるものである．酔歩の問題や拡散の過程に対して期待されるように $\langle x^2\rangle^{1/2}\propto t^{1/2}$ となることに注意する．

ブラウン運動についての実験はいくつかの場合に (31.15) の関係が ±0.5% の精度で成り立つことを確かめてきた．たとえば A. Westgren, Z. Physik. Chem. **92**, 750 (1918) を見よ．

拡散方程式との関連　J_n を粒子の流れの密度，n を粒子密度とすると，拡散はフィック

(Fick) の法則によって表わされる.

$$\boldsymbol{J}_n = -D \operatorname{grad} n \tag{31.16}$$

ここで D は拡散係数である．保存則

$$\operatorname{div} J_n + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \tag{31.17}$$

から，1次元における拡散方程式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{31.18}$$

が導かれる.

無限の媒質中で $t=0$ で

$$n(x,0) = N\delta(x) \tag{31.19}$$

と仮定する．ここで $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である．(31.18) を解くと

$$n(x,t) = N(4\pi Dt)^{-1/2}e^{-x^2/4Dt} \tag{31.20}$$

が得られる．これから簡単に

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \tag{31.21}$$

が示される．この結果は

$$D = kT/M\beta \tag{31.22}$$

とすると (31.14) の形になる.

ここで (31.3) において，$K(t)$ に定常力 K_0 を加えた場合を考えてみよう．定常状態における速度は

$$\langle dx/dt \rangle = K_0/M\beta \tag{31.23}$$

であるから，$1/M\beta$ は易動度である．易動度の一般的な定義は単位力当りの移動速度である．このように (31.22) は

$$D = kT \times \text{易動度} \tag{31.24}$$

を表わしている．この結果は**アインシュタインの関係**として知られている.

問題 31.1 (a) 深さ 10cm のところまで水で満たされている容器がある．地球の重力のもとで室温においてこの液体の中に浮遊しているということができるアルミニウムの粒子の最大直径はどのくらいになるか.

(b) これよりもずっと大きな粒子でもかなり長い間浮遊しているように思われるのは良く知られた実験事実である．地球の重力場で室温において1ミクロンの直径のアルミニウム粒子の水中での定常状態における沈降速度を計算せよ.

参考文献

G.E. Uhlenbeck and L.S. Ornstein, Phys. Rev. **36**, 823 (1930)
S. Chandrasekhar, Revs. Mod. Phys. **15**, 1 (1943)

32 フォッカー-プランクの方程式

フォッカー-プランク (Fokker-Planck) の式はマルコフ過程の時間発展を記述するものである．統計的な平衡への接近を議論するのに有効である．
われわれは

$$P(x|y,t+\Delta t)=\int dzP(x|z,t)P(z|y,\Delta t) \tag{32.1}$$

で表わされるスモルコフスキーの式 (27.23) から出発する．ここで $P(x|z,t)$ は $t=0$ で x にある粒子が時刻 t で z にある条件確率を表わす．積分

$$\int dyR(y)\frac{\partial P(x|y,t)}{\partial t}$$

を考えてみよう．ここで $R(y)$ は $y=\pm\infty$ で充分に急速に 0 に近づく任意の関数とする．この積分は

$$\begin{aligned}\int dyR(y)&\frac{\partial P(x|y,t)}{\partial t}\\ &=\lim\frac{1}{\Delta t}\int dyR(y)\,[P(x|y,t+\Delta t)-P(x|y,t)]\\ &=\lim\frac{1}{\Delta t}\left[\int dyR(y)\int dzP(x|z,t)P(z|y,\Delta t)-\int dzR(z)P(x|z,t)\right]\end{aligned} \tag{32.2}$$

と書き直される．2重積分の順序を交換すると

$$\int dyR(y)\int dzP(x|z,t)P(z|y,\Delta t)=\int dzP(x|z,t)\int dyR(y)P(z|y,\Delta t) \tag{32.3}$$

次に $R(y)$ を $R(z)$ のまわりのベキ級数に展開する．

$$R(y)=R(z)+(y-z)R'(z)+1/2(y-z)^2R''(z)+\cdots \tag{32.4}$$

これから

$$\begin{aligned}\int dyR(y)P(z|y,\Delta t)\simeq R(z)\int dyP(z|y,\Delta t)+R'(z)\int dy(y-z)P(z|y,\Delta t)\\ +\frac{1}{2}R''(z)\int dy(y-z)^2P(z|y,\Delta t)\end{aligned} \tag{32.5}$$

a_1, a_2 がモーメント

$$a_1(z,\Delta t)=\int dy(y-z)P(z|y,\Delta t) \tag{32.6}$$

$$a_2(z,\Delta t)=\int dy(y-z)^2P(z|y,\Delta t) \tag{32.7}$$

を表わすとしよう．$\Delta t\to 0$ の極限ではモーメント a_1, a_2 が Δt に比例すると仮定すれば

$$A(z)=\lim\frac{1}{\Delta t}a_1(z,\Delta t) \tag{32.8}$$

$$B(z)=\lim\frac{1}{\Delta t}a_2(z,\Delta t) \tag{32.9}$$

とかける．(32.2) と (32.5) から

$$\int dyR(y)\frac{\partial P}{\partial t}=\int dzP(x|z,t)\left[R'(z)A(z)+\frac{1}{2}R''(z)B(z)\right] \tag{32.10}$$

次に右辺を部分積分して，z を y で表わすと

$$\int dyR(y)\left[\frac{\partial P}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial y}(AP)-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}(BP)\right]=0 \tag{32.11}$$

が得られる．この式はすべての関数 $R(y)$ に対して成り立たねばならない．そこで

$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial y}[A(y)P]-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[B(y)P]=0} \tag{32.12}$$

これがフォッカー-プランクの式である．

いま条件確率 $P(z|y,\varDelta t)$ が，左と右への運動の等確率に対応するような，y-z の対称な関数であれば，1次のモーメントは0である．すなわち，$A(y)=0$．更に，$B(y)$ が位置によらないときには，フォッカー-プランクの式は

$$\frac{\partial P}{\partial t}=\frac{B}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \tag{32.13}$$

となる．これは拡散係数 $D=B/2$ をもった普通の拡散方程式と同じである．

フォッカー-プランクの式は単純な確率分布

$$p_1(y,t)=\int P(z|y,t)dz \tag{32.14}$$

に適用することができる．すなわち，(32.12) における P の代りに p_1 をもちいればよい．

参考文献

Ming Chen Wang and G.E. Uhlenbeck, Revs. Mod. Phys. **17**, 331 (1945)

33 不可逆過程の熱力学とオンサーガーの相反関係

結晶の電場による誘電分極のように，可逆過程における多くの場合，その応答行列が対称であることは良く知られている．このようにもし異方性のある結晶で分極 P が電場 E に対して

$$\begin{aligned}P_x&=\chi_{11}E_x+\chi_{12}E_y+\chi_{13}E_z,\\P_y&=\chi_{21}E_x+\chi_{22}E_y+\chi_{23}E_z,\\P_z&=\chi_{31}E_x+\chi_{32}E_y+\chi_{33}E_z,\end{aligned} \tag{33.1}$$

なる関係があるとすると，感受率テンソル χ の行列要素の間には，χ を実数にとり磁場が存在しないとすると

$$\chi_{ij}=\chi_{ji} \tag{33.2}$$

の関係がある．これらの関係は，任意の軸の周りに 2π だけ結晶を回転するときになされる

仕事は0であることを要求すると成り立つことがわかるように，エネルギーの保存の結果である．この結果を他の方法から出すこともできる．熱力学の第2法則は可逆過程に対しては単位体積当り

$$dU_A=\tau d\sigma+\boldsymbol{P}\cdot d\boldsymbol{E} \tag{33.3}$$

となる．ここでエネルギー U_A は18節におけるように，系のエネルギーのうち相互作用のエネルギー $U_{12}=-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}$ を含まないものとした．このときヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F_A=U_A-\tau\sigma \tag{33.4}$$

であり，これから

$$dF_A=\boldsymbol{P}\cdot d\boldsymbol{E}-\sigma d\tau \tag{33.5}$$

そして

$$P_i=\left(\frac{\partial F_A}{\partial E_i}\right)_\tau \quad (i=x,y,z) \tag{33.6}$$

となる．従って

$$\chi_{ij}=\left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_\tau=\left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial E_j\partial E_i}\right)_\tau \tag{33.7}$$

となり，F は状態関数であるから，

$$\chi_{ji}=\left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial E_i\partial E_j}\right)_\tau \tag{33.8}$$

に等しくなければならない．このように感受率テンソルは対称である．

熱力学の研究は可逆過程に関係するものであったので不可逆過程は伝統的に熱力学の研究の対象にならなかった．読者は $dQ=\tau d\sigma$ の関係は可逆過程の場合のみに成り立つことを思い出すであろう．不可逆過程を支配する多くの有用な経験的なまたは現象論的な関係は増してきている．そのような関係には次のものがある．

オーム（Ohm）の法則（電子電流密度） $J_e=\sigma E$ (33.9)

フーリエ（Fourier）の法則（熱流密度） $J_Q=-Kd\tau/dx$ (33.10)

フィック（Fick）の法則（粒子の流れの密度） $J_n=-Ddn/dx$ (33.11)

このような輸送過程を記述する係数の間に多くの相反関係があることが実験や理論の面から見出されている．たとえば異方性結晶では

$$J_{ei}=\sum_j \sigma_{ij}E_j \quad (i,j=x,y,z) \tag{33.12}$$

であり，伝導率テンソルは（磁場がないとき）対称である．

$$\sigma_{ij}=\sigma_{ji} \tag{33.13}$$

すなわち σ を測定したり計算したりするときにはいつでも（33.13）の関係が成り立つことが見出されている．さらに，

$$J_e=\mathcal{L}_{11}\mathcal{E}+\mathcal{L}_{12}\frac{d\tau}{dx}$$

$$J_q=\mathcal{L}_{12}\mathcal{E}+\mathcal{L}_{22}\frac{d\tau}{dx} \qquad (33.14)$$

の関係における係数 $\mathcal{L}_{ij}$ を問題にするなら．この係数を含んだある関係が成り立つことがわかる．この場合に成り立つ関係は $\mathcal{L}_{12}=\mathcal{L}_{21}$ のように明白なものではない．この理由は34節で明らかにする．

なぜ不可逆過程で相反関係が見出されるかを説明する基本的な理論はオンサーガー(Onsager) によって与えられた．その方法はゆらぎの減衰をみるものである．ミクロカノニカル集合で表わされるように断熱的に絶縁された系を考える．集合が，故意にまたは偶然に，統計平均の挙動からゆらいでいる過渡期のある時刻の系を調べる．適当な物理量の平衡値からのずれを $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n$ で表わす．このときには

$$\Delta\sigma=-\frac{1}{2}\sum g_{ik}\alpha_i\alpha_k \qquad (33.15)$$

で表わされる．ここで g_{ik} は平衡からのゆらぎにおいて $\Delta\sigma$ が正にならないように定正値形式になっている．α の線形な項はエントロピーが平衡値で最大になるので除かれている．

$\sigma=\log \Delta\Gamma$ の関係を思い出せば，26節によって，パラメーターが $\boldsymbol{\alpha}$ の付近で $d\boldsymbol{\alpha}$ の範囲にあるような系の確率は

$$P(\boldsymbol{\alpha})d\boldsymbol{\alpha}=\frac{e^{\sigma}d\boldsymbol{\alpha}}{\int e^{\sigma}d\boldsymbol{\alpha}} \qquad (33.16)$$

である．この式は $d\boldsymbol{\alpha}$ が系の物理的な拘束量である場合には良い近似である．この式を使うことが完全に正しいかどうかは詳細な検討をした上でないと明らかではない．

ここで不可逆過程や輸送過程で駆動力として働く量

$$X_i=\frac{\partial\sigma}{\partial\alpha_i}=-\sum g_{ik}\alpha_k \qquad (33.17)$$

を導入する．X_i は**一般化された力**と呼ばれる．g^{ik} を g_{ik} の逆行列とすると

$$\alpha_i=-\sum g^{ik}X_k \qquad (33.18)$$

(33.16) と (33.17) を用いて集合平均

$$\overline{\alpha_i X_j}=\int\alpha_i X_j P d\boldsymbol{\alpha}=\int\alpha_i\frac{\partial P}{\partial\alpha_j}d\boldsymbol{\alpha} \qquad (33.19)$$

を考えよう．部分積分すれば

$$\overline{\alpha_i X_j}=-\int P\delta_{ij}d\boldsymbol{\alpha}=-\delta_{ij} \qquad (33.20)$$

さらにこの結果を用いると

$$\overline{X_i X_j}=-\sum_k g_{ik}\overline{\alpha_k X_j}=g_{ij} \qquad (33.21)$$

$$\overline{\alpha_i\alpha_j}=-\sum_k g^{ik}\overline{X_k\alpha_j}=g^{ij} \qquad (33.22)$$

となる．

時間を逆転しても運動の方程式は不変であるから，相関関数は

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)}=\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t-\tau)} \tag{33.23}$$

の性質をもつ．この節では，ここでも，これから後も平均というのはすべての系のうちで時刻 t のとき α の与えられた値をもった部分集合についてとられる．磁場やコリオリの力がある場合には，そのような場や力の符号はこの方程式の両側で逆転する．このために運動の方程式の不変性が保たれる．(33.23) はまた

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)}=\overline{\alpha_i(t+\tau)\alpha_j(t)} \tag{33.24}$$

のように表わされる．これから

$$\overline{\alpha_i(t)[\alpha_j(t+\tau)-\alpha_j(t)]}=\overline{\alpha_j(t)[\alpha_i(t+\tau)-\alpha_i(t)]} \tag{33.25}$$

ここでゆらぎの退行すなわち減衰が (33.9),(33.10),(33.11) のような通常の現象論の巨視的な法則に従うと仮定する．また

$$\overline{d\alpha_i/dt}=\sum C_{ij}\alpha_j \tag{33.26}$$

や

$$J_i=\overline{d\alpha_i/dt}=\sum L_{ij}X_j \tag{33.27}$$

の形の線形関係が存在すると仮定する．ここでの時間微分は

$$\overline{d\alpha_i/dt}=\tau^{-1}\overline{[\alpha_i(t+\tau)-\alpha_i(t)]} \tag{33.28}$$

で定義される．
時間 τ は個々の過程の衝突時間よりは長くしかし巨視的なゆらぎの減衰の時間よりは短くなければならない．(33.17) と (33.27) とから

$$\frac{d\sigma}{dt}=\sum X_iJ_i \tag{33.29}$$

を得る．

いま (33.25) と (33.27) から

$$\overline{\alpha_i(t)\sum_k L_{jk}X_k}=\overline{\alpha_j(t)\sum_k L_{ik}X_k} \tag{33.30}$$

であり，(33.20) を用いると

$$-\sum_k L_{jk}\delta_{ki}=-\sum_k L_{ik}\delta_{kj}$$

あるいは

$$L_{ji}=L_{ij} \tag{33.31}$$

が得られる．

これがオンサーガーの関係である．この関係が得られたのは力 X_i が (33.17) で定義され，流量 J_j が (33.26) と (33.27) で定義される場合にのみであることに注意すべきである．オンサーガーの関係が適用できるような力と流量の正しい選択を見出すことはつまらない問題ではない．次の節で一様な導体における電荷とエネルギーの輸送を記述する力と流量について議論する．

参考文献
H. Casimir, Revs. Mod. Phys. **17**, 343 (1945)
L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931)

34　一様な導体中の電荷とエネルギーの輸送へのオンサーガーの関係の適用

一様な導体での電流 I と熱流 W とは導体の両端における電位差 $\varDelta\varphi$ と温度差 $\varDelta T$ に

$$\begin{aligned} I&=l_{11}\varDelta\varphi+l_{12}\varDelta T \\ W&=l_{21}\varDelta\varphi+l_{22}\varDelta T \end{aligned} \tag{34.1}$$

の関係で表わされる．l_{ij} は分子運動論の問題を扱った第3部で計算することになっている．その結果によれば $l_{12}=l_{21}$ とならない．すなわち l がオンサーガーの定理を満たさないのは“力” $\varDelta\varphi$ と $\varDelta T$ そして流量 I と W がオンサーガーの定理が要求する特別な形に選ばれていないからである．

図34.1のように電線で結ばれた2つの貯蔵槽を考える．第1の貯蔵槽は温度 T と電位0とし，第2の貯蔵槽は温度 $T+\varDelta T$ そして電位 $\varDelta\varphi$ にあるとする．

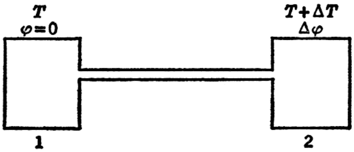


図 34.1　電線で結ばれた貯蔵槽．電荷とエネルギーが電線をとおして運ばれる．

1から2へ運ばれる電荷 q の電子の数を $n=-n_1=n_2$ とし，エネルギーの移動を $\varDelta U=-\varDelta U_1=\varDelta U_2$ とする．

輸送の結果おこる貯蔵槽1のエントロピーの変化は，(8.1) と (15.3) に従って

$$\varDelta\sigma_1=-\frac{\varDelta U}{\tau}+\left[\frac{\mu}{\tau}\right]n \tag{34.2}$$

である．ここで μ は $\varphi=0$ に対する化学ポテンシャルまたはフェルミ準位である．同様に，容器2については

$$\varDelta\sigma_2=\frac{\varDelta U}{\tau+\varDelta\tau}-\left[\frac{\mu(\tau+\varDelta\tau)+q\varDelta\varphi}{\tau+\varDelta\tau}\right]n \tag{34.3}$$

それゆえ

$$\begin{aligned} \varDelta\sigma=\varDelta\sigma_1+\varDelta\sigma_2&=\varDelta U\left[\frac{1}{\tau+\varDelta\tau}-\frac{1}{\tau}\right]-n\left[\frac{\mu(\tau+\varDelta\tau)}{\tau+\varDelta\tau}-\frac{\mu}{\tau}+\frac{q\varDelta\varphi}{\tau+\varDelta\tau}\right] \\ &\simeq\varDelta U\left[-\frac{\varDelta\tau}{\tau^2}\right]-nq\left[\frac{\varDelta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)+\frac{\varDelta\varphi}{\tau}\right] \end{aligned} \tag{34.4}$$

これからエントロピーの変化速度は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\varDelta\sigma&=\frac{d(\varDelta U)}{dt}\left(-\frac{\varDelta\tau}{\tau^2}\right)-q\frac{dn}{dt}\left[\frac{\varDelta\varphi}{\tau}+\frac{\varDelta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right] \\ &=\sum_i J_iX_i \end{aligned} \tag{34.5}$$

で表わされる．ここで

$$J_1=\frac{d(\Delta U)}{dt}=\text{エネルギー（熱）流}=W \tag{34.6}$$

$$X_1=\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right)=\text{エネルギー流に対する一般化された力} \tag{34.7}$$

$$J_2=q\frac{dn}{dt}=\text{電流}=I \tag{34.8}$$

$$X_2=-\frac{\Delta\varphi}{\tau}-\frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)=\text{電流に対する一般化された力} \tag{34.9}$$

流量と力についてのこの定義を用いれば流量 J_i を $J_i=\sum_j L_{ij}X_j$ のように表わすことができ，ここで L_{ij} はオンサーガーの関係 $L_{12}=L_{21}$ を満足する．

$$I=L_{11}\left[-\frac{\Delta\varphi}{\tau}-\frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right]+L_{12}\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right) \tag{34.10}$$

$$W=L_{21}\left[-\frac{\Delta\varphi}{\tau}-\frac{\Delta\tau}{q}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right]+L_{22}\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau^2}\right) \tag{34.11}$$

現象論の方程式（34.1）を（34.10）と（34.11）の形にかくときには $L_{12}=L_{21}$ であることが期待される．後の第3部で示すように，特別な場合に輸送理論をもちいて詳細に計算するとこの要求が満たされていることがわかる．

ここの議論ではエントロピーの変化をオンサーガーによって定められた

$$\Delta\sigma=-\frac{1}{2}\sum g_{ik}\alpha_i\alpha_k \tag{34.12}$$

の形には明白にかかなかった．その代り流量として自然な選択である $d(\Delta U)/dt$ と qdn/dt を用いて $d(\Delta\sigma)/dt$ を表わした．一般化された力としては $d(\Delta\sigma)/dt$ の式で流量の係数をとった．この手続きはオンサーガーの規定と同じである．なぜなら一般性を失うことなく $\alpha_1=\Delta U, \alpha_2=q\Delta n$ととることができるからである．

参考文献

H. Callen, Phys. Rev. **73**, 1349 (1948)

35 最小のエントロピー生成の原理

最小のエントロピー生成の原理によれば，不可逆過程が行われている系の定常状態は系が平衡になるのを妨げている外部からの拘束があるときにエントロピーの生成の速度が最小になる状態である．拘束力がない場合には系はエントロピー生成の速度が0になる状態，すなわち平衡状態に達する．しかしながら，最小のエントロピー生成の原理は問題となる系のエネルギー準位の差に比べて温度が高いような限られた条件のもとで定常解を与えるにすぎない．ここではクライン (Klein) によって研究された非常に簡単な不可逆過程につ

いての定量的な議論をすることにする．

ここで考える系は，その系のどの粒子も2つのエネルギー状態をもっているものである．系は温度τの熱浴と接触しているとする．系は単色の光を吸収する．ここで生じる不可逆過程はこの単色の光のエネルギーが熱浴の熱エネルギーへ変換する過程である．

エネルギーが0とϵの2つのエネルギー状態をもつN個の互いに相互作用のない粒子からなる系を考えよう．p_1, p_2をそれぞれエネルギーの低い方と高い方の状態に粒子を見出す確率とする．系は温度τの熱浴と接触しており，粒子は熱浴とエネルギーϵを交換することによって2つの状態の間を移ることができる．系はエネルギーϵをもった光にさらされており，粒子はまた光とこのエネルギーを交換することによっても遷移する．従ってp_1の時間変化に対する方程式は次の形で表わされる．

$$dp_1/dt=(a\alpha+b)p_2-(a+b)p_1 \tag{35.1}$$

この式でaは熱浴との相互作用による低い状態から高い状態への遷移の単位時間当りの遷移確率であり，bは光との相互作用による単位時間当りの（対称な）遷移確率である．またαは$\exp(\epsilon/\tau)$である．ここで遷移が熱浴とのエネルギーの変換によっておこる場合には低い方への遷移の方が高い方への遷移よりも因子αだけ起こりやすいという事実を使った．$b=0$で熱平衡のときはボルツマン分布によって要求されるように$p_1/p_2=\alpha$となることがわかる．p_1/p_2がなぜ温度に依存するかは39節で詳しく議論する．dp_2/dtをかきおろす必要はない．

$$p_1+p_2=1 \tag{35.2}$$

であるから，それは$-dp_1/dt$である．

系の定常状態はdp_1/dtを0におくことによって求められる．定常状態におけるp_1の値$p_1{}^s$は

$$\frac{a\alpha+b}{a\alpha+a+2b}=\frac{\alpha+\beta}{\alpha+1+2\beta} \tag{35.3}$$

で与えられる．ここでβはb/aである．つまり光によって誘起される単位時間当りの遷移確率と熱浴との相互作用によるものとの比である．

エントロピー生成の速度は2つの項すなわち系のエントロピー生成と熱浴のエントロピー生成の和である．系については，(12.24) を用いると

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma_1}{dt}&=-N\frac{d}{dt}[p_1\log p_1+p_2\log p_2] \\ &=-N[\log(p_1/p_2)][(a\alpha+b)p_2-(a+b)p_1]\end{aligned} \tag{35.4}$$

熱浴のエントロピー生成は

$$\frac{d\sigma_2}{dt}=\frac{N\epsilon}{\tau}(a\alpha p_2-ap_1) \tag{35.5}$$

である．なぜなら熱浴は粒子の低い準位へ遷移があるたびにϵ/τのエントロピーを得，高い方への遷移では同じだけのエントロピーを失うからである．(35.4) と (35.5) の和が

全体のエントロピー生成の速度を与える．

$$\frac{d\sigma}{dt}=Na\left[(\alpha p_2-p_1)\log\left(\frac{\alpha p_2}{p_1}\right)+\beta(p_2-p_1)\log\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\right] \tag{35.6}$$

最小のエントロピー生成の状態は (35.2) の条件の下で $d\sigma/dt$ を最小にすることで得られる．微分することによって

$$(\alpha+1)\log(\alpha p_2/p_1)+2\beta\log(p_2/p_1)$$
$$+[(\alpha+\beta)p_2-(1+\beta)p_1]\left[\frac{1}{p_2}+\frac{1}{p_1}\right]=0 \tag{35.7}$$

が導かれる．ap_2/p_1 と p_2/p_1 の両方共1に近く1との差の2乗が無視できるほどであれば，(35.7) で表わされる最小のエントロピー生成の条件は簡単になる．そのときには (35.7) の解は (35.3) で与えられた p_1, p_2 の定常状態の値となる．この極限で最小のエントロピー生成の原理が成り立っている．より正確にいえばエントロピー生成の最小速度は小さな量 $1-(\alpha p_2/p_1)$ と $1-(p_2/p_1)$ の2乗の桁の大きさである．ここで述べた事情はまさに最小エントロピー生成の原理の有効性に対するものである．この条件は高温において $\tau\gg\epsilon$ となるときのように α が1に近いならば満足されることがわかる．数値計算からクライン (Klein) は (35.7) で与えられる最小のエントロピー生成の状態は上に論じた条件が成り立たないときでさえも定常状態に非常に近いことを示した．$\alpha=10$ のときのいくつかの結果が表35.1に与えられている．

表 35.1

定常状態と最小のエントロピー生成の状態の比較 (M.J. Klein による)

パラメーター	占 有 確 率 (p_1)		エントロピー生成の速度	
$\alpha=10$	定常状態	最小のエントロピー生成の状態	定常状態	最小値
$\beta=0$ (平衡状態)	0.909	0.909	0	0
$\beta=1$	0.846	0.861	1.594	1.570
$\beta=10$	0.645	0.670	6.685	6.601
$\beta=100$	0.521	0.526	9.821	9.802

参考文献

I. Prigogine, Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Desoer, Liège, (1947)
S.R. de Groot, Thermodynamics of irreversible processes, Interscience, New York, (1951)
M.J. Klein and P.H.E. Meijer, Phys. Rev. **96**, 250 (1954)
M.J. Klein, "A Note on the Domain of Validity of the Principle of Minimum Production" Brussels Colloquium, (1956) (unpublished)

III 運動論と輸送理論

36 詳細釣り合いと H 定理

N 個の同じ系のミクロカノニカル集合を考えよう．N は非常に大きいとする．系の間に非常に弱い相互作用があり，相互作用のエネルギーはミクロカノニカル集合の記述における δE より小さいとする．

u_{sr} を相互作用の影響である系が状態 r から状態 s へ遷移する単位時間当りの確率としよう．状態は全系に対するものとする．そのとき状態 r にある系の数 N_r の変化は

$$dN_r/dt = \underbrace{\sum_s{}' u_{rs}N_s}_{r\text{に入る速度}} - \underbrace{N_r\sum_s{}' u_{sr}}_{r\text{から出てゆく速度}} \tag{36.1}$$

で与えられる．この表示は N_i の期待値を用いて解釈される．なぜなら量子力学における遷移確率は期待値に関するものであるからである．

この結果 (36.1) はしばしば**マスター方程式**として知られている．この正当性は決して自明のことではない．ある決った固有状態から他の固有状態へ系が遷移するという考えは完全には量子力学的ではない．たとえ系が摂動のないハミルトニアンのある定まった固有状態から始まったとしても，後の時間には系は可能な固有状態の重ね合せで記述される状態にある．重ね合せ係数は振幅と同時に位相をもっている．N_r は系の状態を記述する重ね合せにおいて r 番目の固有状態の係数の絶対値の2乗をすべての系について合計したものと解すべきである．最初に (36.1) の正しさが証明されたのは“ランダム位相”の仮定

が集団の時間発展の過程で繰り返し成り立つものであると仮定することによってはじめてできたのであった．最近になってヴァン・ホーブ（Van Hove）†はランダム位相の仮定を繰り返して使用することはハミルトニアンの中の摂動項にある性質があれば必要ではないことを示した．この性質は非常に複雑でありここではふれない．この必要とされる性質は一般に大きな系を摂動のないハミルトニアンで表わしたときに無視するような摂動に特有のものであるということはきわめてもっともなことである．

詳細釣り合いの原理　詳細釣り合いの原理というのはある過程への遷移確率とその逆に対するものとが等しいことを表わしている．

量子力学における小さな摂動についてみればこのことが最も容易にわかる．遷移確率が遷移を生じる摂動のマトリック要素の絶対値の2乗に比例することは量子力学においてよく知られた結果である．（シッフ，量子力学第8章）

$$\begin{aligned} u_{rs} &\propto |(r|\mathcal{H}'|s)|^2=(r|\mathcal{H}'|s)^*(r|\mathcal{H}'|s) \\ u_{sr} &\propto |(s|\mathcal{H}'|r)|^2=(s|\mathcal{H}'|r)^*(s|\mathcal{H}'|r) \end{aligned} \tag{36.2}$$

ここで$\mathcal{H}'$は集団のハミルトニアンにおける相互作用あるいは摂動の項である．いま実数演算子のマトリックス要素のエルミート性から

$$(s|\mathcal{H}'|r)^*=(r|\mathcal{H}'|s) \tag{36.3}$$

であり，(36.2) から

$$u_{rs}=u_{sr} \tag{36.4}$$

がわかる．これは詳細釣り合いの原理の証明である．

詳細釣り合いの原理についてのより一般的な記述は F. Coester, Phys. Rev. **84**, 1259 (1951); E.C.G. Stückelberg, Helv. Phys. Acta **25**, 577 (1952) に与えられている．スピンに依存する力が働いているときには (36.4) は成り立たない．このときはもっと弱い（しかし妥当な）結果が成り立つ．

平衡の条件　(36.4) を用いると (36.1) は

$$dN_r/dt=\sum_s{}' u_{rs}(N_s-N_r) \tag{36.5}$$

とかくことができる．平衡では $dN_r/dt=0$ であるから

$$\sum_s{}' u_{rs}(N_s-N_r)=0 \tag{36.6}$$

この式の解は明らかに

$$N_s=N_r \tag{36.7}$$

である．この解は唯一の解である．なぜなら，N_i のすべてが等しいということはないと仮定しよう，すると適当に番号をつければそれらを大きさに従っていくつかのグループに分けることができる．

---

† L. Van Hove, Physica **21**, 517 (1955)

$$N_1=N_2=N_3\cdots=N_l<N_{l+1}=\cdots=N_{l+k}<N_{l+k+1} \quad \text{など} \tag{36.8}$$

ここで式 $dN_r/dt=0$ を考える．r を $1,\cdots,l$ のどれかの数とすると

$$u_{r,l+1}(N_{l+1}-N_r)+u_{r,l+2}(N_{l+2}-N_r)+\cdots=0 \tag{36.9}$$

しかし N_{l+1} および，それより大きな番号をもったすべての N は N_r よりも大きいから，決して (36.9) を満たすことはない．それゆえすべてのNが等しいという最初の仮定にもどらなければならない．

弱いが 0 でない遷移確率によって結ばれている（全体の系の）すべての状態は平衡では同じ占有数をもつことがわかる．このことは当然，ミクロカノニカル集合におけるような，エネルギーがはっきりと定まった系に適用される．

エネルギーが許された範囲外にあるために到達できない状態は，遷移の際にはエネルギーが近似的に保存されているので遷移確率は 0 である．

量子力学におけるボルツマンの H 定理　ボルツマンはエントロピー σ に負号をつけた量 H を定義した．

$$H\equiv-\sigma \tag{36.10}$$

彼は系が平衡に近づくにつれてHは減少する傾向があることを証明した．これはエントロピーが増加する傾向があるということと同じである．簡単な量子力学的証明はマスター方程式を用いてパウリによってなされた．

Nを系がとりうる状態の数とすると，平衡では (12.31) から

$$\sigma=\log N \tag{36.11}$$

一般には (12.24) から

$$\sigma=-\sum_r p_r \log p_r \tag{36.12}$$

であり，ここで

$$p_r=N_r/N \tag{36.13}$$

は状態 r の占有率である．系が平衡状態にないとするとすべての N_r が等しい必要はない．この場合には

$$\begin{aligned}\sigma&=-\sum\frac{N_r}{N}\log\frac{N_r}{N}\\&=\frac{1}{N}(N\log N-\sum N_r\log N_r)\end{aligned} \tag{36.14}$$

これから

$$d\sigma/dt=-\frac{1}{N}\sum(\dot{N}_r\log N_r+\dot{N}_r) \tag{36.15}$$

であるが系の全数は一定であるから

$$\sum\dot{N}_r=0 \tag{36.16}$$

従って

$$d\sigma/dt = -N^{-1}\sum \dot{N}_r \log N_r \tag{36.17}$$

(36.5) をつかうと

$$d\sigma/dt = -N^{-1}\sum_{r,s}{}' u_{rs}(N_s - N_r)\log N_r$$
$$= \frac{1}{2}N^{-1}\sum{}' u_{rs}(N_r - N_s)(\log N_r - \log N_s) \tag{36.18}$$

第2式では r と s を交換して，その和の半分をとった．

(36.18) の右辺のすべての項は正または0であることに注目すると

$$d\sigma/dt \geqq 0 \tag{36.19}$$

であり，これはエントロピー増大の法則である．(36.18) の段階で遷移確率（平均速度）が用いられているので，ゆらぎについては自動的に平均されていることに注意する．H についての (36.10) の定義を用いると，結局

$$dH/dt \leqq 0 \tag{36.20}$$

というよく知られたボルツマンの H 定理が得られる．

参考文献

R.C. Tolman, The principles of statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, (1938) 第2章

37 詳細釣り合いの原理の応用#

詳細釣り合いの原理はしばしば重要なものである．ある過程の速度を決める際に，前もって実験や計算から決められていた逆の過程の速度を用いることができる．統計力学に関して特に新しい考え方を含んでいるわけではない．この原理を用いるときの問題は主に系がとり得る状態の密度を決めることにある．

核反応；素粒子のスピンの決定

$$A + a = B + b \tag{37.1}$$

で表わされる核反応を考える．ここで A, B は非常に重い粒子とし，a, b を軽い粒子と考えるのが便利である．そうでない場合には運動量は重心座標系で考えねばならない．

単位時間当り遷移する粒子数は遷移確率についてよく知られた量子力学の関係から与えられる．

$$w = \frac{2\pi}{\hbar}|\mathcal{H}'|^2\frac{dn}{dE} \tag{37.2}$$

ここで $\mathcal{H}'$ は遷移を起こす相互作用であり，dn/dE は単位エネルギー幅当りの系の最終状態の状態の数である．

体積 V の容器中の自由粒子については，粒子 B を静止しているようにとると，

$$dn = 4\pi p_b{}^2 dp_b V h^{-3}(2I_b+1)(2I_B+1) \tag{37.3}$$

であり，

$$dE=v_b dp_b \tag{37.4}$$

であるから，(37.2) から

$$\omega=(1/\pi\hbar^4 v_b)p_b{}^2 V|\mathcal{H}'|^2(2I_b+1)(2I_B+1) \tag{37.5}$$

散乱断面積 $\sigma(A\to B)$ は

$$\frac{\text{遷移する数/時間}}{\text{核}A\text{の数}}=N_a v_a \sigma(A\to B) \tag{37.6}$$

の関係で定義される．ここで N_a は単位体積当りの核 a の粒子数を表わす．(37.2) における w は体積 V の中に1個の核 a と1個の核 A を含んでいるときの遷移速度を与えていることに注意すると，

$$N_a=1/V$$

であり，

$$\sigma(A\to B)=Vw/v_a \tag{37.7}$$

で表わされる．(37.2),(37.3) と (37.4) を用いれば

$$\sigma(A\to B)=\frac{1}{\pi\hbar^4}|V\mathcal{H}'|^2\frac{p_b{}^2}{v_a v_b}(2I_b+1)(2I_B+1) \tag{37.8}$$

となる．この式のみかけの上での V 依存性は $\mathcal{H}$ を計算するのに使われる波動関数が体積 V で規格化されるので消えてしまう．(37.8) から

$$\boxed{\frac{\sigma(A\to B)}{\sigma(B\to A)}=\frac{p_b{}^2}{p_a{}^2}\frac{(2I_b+1)(2I_B+1)}{(2I_a+1)(2I_A+1)}} \tag{37.9}$$

が得られる．|マトリックス要素|² は直接の過程でも逆の過程に対しても同じなので消える．エルミート性から

$$\left|\int\psi_{Bb}{}^*\mathcal{H}\psi_{Aa}d\tau\right|^2=\left|\int\psi_{Aa}{}^*\mathcal{H}\psi_{Bb}d\tau\right|^2 \tag{37.10}$$

となるからである．

直接とその逆過程に対する断面積がわかれば，この関係を粒子の1つのスピンを決めるのに用いることができる．更に一般にはこの関係は一方の過程の断面積をその逆過程の断面積から求めるのに用いられる．π^+ メソンのスピンを決めるのに応用した例が，Durbin, Loar and Steinberger, Phys. Rev. **83**, 646 (1951) に与えられている．彼等は $I(\pi^+)=0$ を見出した．

アインシュタインによるプランクの輻射則の誘導† 原子と輻射場の間の平衡を考えよう．特に

$$\nu_{12}=E_2-E_1 \tag{37.11}$$

の振動数をもった光子の放射と吸収を考える．ここで E_2 は高い状態のエネルギーで，E_1

---

† A. Einstein, Physik. **Z 18**. 2. 121 (1917)

は低い状態のエネルギーである．原子が光子を吸収して1→2に遷移する速度は

$$\frac{dN(1\to 2)}{dt}=B_{12}N_1u(\nu_{12}) \tag{37.12}$$

ここで N_1 は状態1にある原子数，$u(\nu_{12})$ は単位振動数幅にある輻射場のエネルギー密度，B_{12} は光子の吸収を記述する係数（アインシュタインの誘導遷移確率と呼ばれる）である．$u(\nu_{12})$ は問題としている振動数領域にある光子の単位体積あたりの数に比例する．それゆえ $N_1u(\nu_{12})$ はちょうど2粒子過程を記述するときにあらわれるはずの濃度の 積になっている．

原子が光子を放出する速度は

$$\frac{dN(2\to 1)}{dt}=A_{21}N_2+B_{21}N_2u(\nu_{12}) \tag{37.13}$$

で与えられる．A_{21} はアインシュタインの自発輻射確率といわれ，励起状態における光子の“自然”放射を表わしている．これはちょうど振動している双極子の古典的な輻射に類似している．自発放射は外部の輻射場のない場合でも生ずる．さらに系が輻射の中にあるときには，詳細釣り合いの原理から，速度 $B_{21}N_2u(\nu_{12})$ の光子の誘導放射をともなう．ここで遷移のマトリックス要素についてはいまではよく知られているエルミート性の要求から

$$B_{21}=B_{12} \tag{37.14}$$

である．

光子と原子の熱平衡状態では輻射場におけるエネルギー密度は

$$\frac{dN(1\to 2)}{dt}=\frac{dN(2\to 1)}{dt} \tag{37.15}$$

あるいは

$$B_{12}N_1u(\nu_{12})=A_{21}N_2+B_{12}N_2u(\nu_{12}) \tag{37.16}$$

でなければならない．熱平衡では

$$\frac{N_2}{N_1}=e^{-h\nu_{12}/\tau} \tag{37.17}$$

であるから

$$B_{12}u(\nu_{12})[e^{h\nu_{12}/\tau}-1]=A_{21}$$

または

$$u(\nu_{12})=\frac{(A_{21}/B_{12})}{e^{h\nu_{12}/\tau}-1} \tag{37.18}$$

である．

ウィーン（Wien）の変位則に従えば

$$u(\nu)=\alpha\nu^3 f(\nu/\tau) \tag{37.19}$$

ここで α は定数である．(37.18) が (37.19) で要求される形になるためには

$$\frac{A_{21}}{B_{12}}=\alpha\nu^3 \tag{37.20}$$

でなければならないから

$$u(\nu_{12})=\frac{\alpha\nu^3}{e^{h\nu/\tau}-1} \tag{37.21}$$

となる．これはプランクの輻射則 (22.7) の形をしている．係数αは輻射の量子理論から直接に計算することができる．しかしながら，プランクの法則と (37.21) を比較することから簡単に比 A/B を見出すことができる．それは

$$\frac{A_{21}}{B_{12}}=\frac{8\pi h\nu_{12}{}^3}{c^3} \tag{37.22}$$

で与えられる．

原子の光電離 電離過程

$$A+h\nu=A^{+}+e \tag{37.23}$$

を考えよう．原子の光電離に対する断面積を観測することは比較的に容易であるが，再結合の断面積の観測はかなり困難である．われわれは詳細釣り合いの原理から再結合の断面積を直接過程を用いて求めることができる．簡単のために原子は1つの束縛状態をもつと仮定する．

N_A＝原子の数／体積

N_i＝イオンの数／体積

$n(E)dE$＝エネルギーが E の付近 dE の範囲にある電子の数／体積

$u(\nu)d\nu$＝振動数 ν の付近での $d\nu$ 中にある輻射のエネルギー密度

とすると，ν で $d\nu$ の中にある輻射によって単位体積当りの電離の速度は

$$B(\nu)N_A u(\nu)d\nu \tag{37.24}$$

である．ここで B はアインシュタインの B 係数である．これに対応する自発輻射再結合の速度は再結合の断面積を用いて

$$N_i v\sigma(E)n(E)dE$$

と書いてよい．v は電子の速度である．I を電離エネルギー，E を電子エネルギーとすると，$E+I=h\nu$ で $dE=hd\nu$ となる．熱平衡では電離の速度と再結合の速度は近似的に等しいから

$$\sigma(E)=\frac{B(\nu)N_A u(\nu)}{hn(E)N_i v} \tag{37.25}$$

ここで輻射によって誘導された再結合はまれにしか起らず無視できると仮定した．(37.18) から $A/Bu=e^{h\nu/\tau}-1$ であり，$h\nu\gg\tau$ ならばこの仮定が成り立つことがわかる．ただし電子，原子，イオンのスピンの因子を無視した．

フェルミ分布関数を用いると，原子が温度 τ で中性にある確率は

$$f=\frac{1}{e^{(E_0-\mu)/\tau}+1} \tag{37.26}$$

である．ここで $E_0=-I$ は電子が原子に束縛されている時のエネルギーとする．原子が電

離される確率は，$1-f\ll 1$ ならば，

$$1-f=1-\frac{1}{e^{(E_0-\mu)/\tau}+1}\cong e^{(E_0-\mu)/\tau} \tag{37.27}$$

となる．これから

$$N_i\cong N_A e^{(E_0-\mu)/\tau} \tag{37.28}$$

古典的な極限の場合には，電子をスピンをもたない自由粒子とすると，単位体積当りの単位エネルギー幅にある電子の数は

$$n(E)=e^{(\mu-E)/\tau}g(E)/V \tag{37.29}$$

であり，状態密度 $g(E)$ は (20.31) で与えられる．

$$g(E)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}E^{1/2} \tag{37.30}$$

それゆえ

$$n(E)=2\pi(2m/h^2)^{3/2}E^{1/2}e^{(\mu-E)/\tau}$$

である．

$h\nu/\tau\gg 1$ とすると，プランクの法則は

$$u(\nu)\cong\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}e^{-h\nu/\tau} \tag{37.31}$$

となり，この式はちょうどレーリー-ジーンズの公式である．(37.25) に N_A/N_i, $u(\nu)$, $n(E)$ の式を代入すれば

$$\sigma(E)=B(\nu)\frac{e^{(\mu-E_0)/\tau}(8\pi h\nu^3/c^3)e^{-h\nu/\tau}}{h2\pi(2m/h^2)^{3/2}E^{1/2}e^{(\mu-E)/\tau}(2E/m)^{1/2}} \tag{37.32}$$

あるいは $E_0+h\nu=E$ に注意して

$$\sigma(E)=B(\nu)\frac{(E+I)^3}{mc^3E} \tag{37.33}$$

が得られる．M. Stobbe, Ann. Physik. **7**, 661 (1930) に与えられている原子の $B(\nu)$ についての計算によれば $h\nu\to I$ になるに従って $B(\nu)$ は有限な極限値に近づく．それゆえ再結合の断面積 $\sigma(E)$ は $E\to 0$ のときに非常に大きくなる．

半導体における電子と正孔の輻射再結合† 純粋な半導体には熱平衡においては，図 37.1 に示すように，同じ数の電子と正孔がある．電子と正孔が結合する過程にはいくつかある．ある種の物質では適当な温度で光子の放射をともなう輻射再結合が主要な過程である．ここではファン・ルースブレック (van Roosbroeck) とショクレイ (Shockley) に従って光子輻射による再結合の速度 $\mathcal{R}$ を計算する．

詳細釣り合いの原理から，熱平衡にあるとき振動数 ν で $d\nu$ の幅に対する輻射再結合の速度は対応する熱輻射による電子—正孔対の生成の速度に等しい．$\rho(\nu)d\nu$ を結晶中の $d\nu$ の範囲にある光子の密度とし，$P(\nu)$ を振動数 ν の光子が単位時間当りに吸収される確率

† W. Van Roosbroeck and W. Shockley, Phys. Rev. **94**, 1558 (1954)

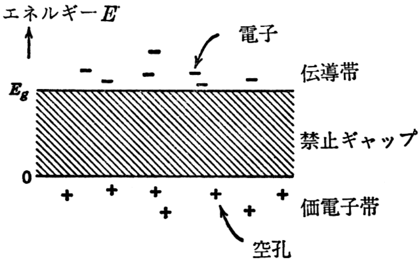


図 37.1　禁止帯，伝導帯，価電子帯を示す半導体のバンドの構造．物質が完全に純粋であるとすると，絶体零度では価電子帯が電子で満たされ，伝導帯は空である．ある温度では電子は熱運動で伝導帯に励起され，価電子帯には空孔を残す．それらの空孔は正孔と呼ばれる，それは多くの点で正の電荷をもった粒子と同様にふるまうのでプラスの符号で示されている．

とすると，単位体積，単位振動数幅における生成速度は $P(\nu)\rho(\nu)$ である．単位体積当りの全速度 $\mathcal{R}$ は ν について積分すれば得られる．

$$\mathcal{R}=\int P(\nu)\rho(\nu)d\nu \tag{37.34}$$

再結合の断面積 σ は

$$\sigma=\mathcal{R}/npv \tag{37.35}$$

で与えられる．ここで v は熱運動の相対速度，n は電子密度，p は正孔密度である．

輻射場の中で平衡にあるときのエネルギー密度はプランクの法則を修正することによって与えられる．問題とする振動数範囲における物質の分散的な性質を考慮しなければならない．

波数ベクトル k は，n を屈折率，c を光の速さとすると

$$k=n\omega/c \tag{37.36}$$

で与えられる．波数ベクトルの幅 dk の範囲にあるモードの数は単位体積あたり (22.3) から

$$\frac{1}{\pi^2}k^2dk$$

である．$k=2\pi n\nu/c$ であるから

$$dk=\frac{2\pi n}{c}d\nu+\frac{2\pi\nu}{c}\frac{dn}{d\nu}d\nu=\frac{2\pi n}{c}\frac{d\log(n\nu)}{d\log\nu}d\nu \tag{37.37}$$

単位振動数幅，単位体積あたりの光子の数は光子の分布則から

$$\rho(\nu)=\frac{8\pi\nu^2n^3}{c^3}\frac{d\log n\nu}{d\log\nu}\frac{1}{e^{h\nu/\tau}-1} \tag{37.38}$$

になる．

単位時間に1つの光子を吸収する確率 $P(\nu)$ は次のようにして求められる．吸収係数を

$$\alpha\equiv 4\pi n\kappa\nu/c \qquad \kappa\equiv\text{吸収率} \tag{37.39}$$

として定義する．これは光の進路に沿って与えられた厚さをもった物質を通過するときの強度の相対的な減少を表わしている．ここで n と $n\kappa$ はそれぞれ複素屈折率 $\hat{n}=n(1-i\kappa)$ の実数部分と虚数部分である．平面進行波の空間依存の部分は

$$e^{-i\hat{n}\omega x/c}=e^{-i\hat{n}\omega x/c}e^{-n\kappa\omega x/c}$$

で表わさる．これから強度の減衰 $\alpha=4\pi n\kappa\nu/c$ が得られる．進路に沿って走る波束の群速度は

$$v_g=\frac{d\nu}{d(1/\lambda)}=\left(\frac{c}{n}\right)\frac{d\log\nu}{d\log n\nu} \tag{37.40}$$

であり，これから単位時間当り光子を吸収する確率は

$$P(\nu)=\alpha v_g=4\pi\kappa\nu\frac{d\log\nu}{d\log n\nu} \tag{37.41}$$

である．(37.38) と (37.41) から

$$P(\nu)\rho(\nu)=(32\pi^2\kappa n^3/c^3)\nu^3/[\exp(h\nu/\tau)-1] \tag{37.42}$$

そこで (37.34) を用いると，熱平衡で単位体積当り輻射を伴なう再結合の起る全速度 $\mathcal{R}$ は

$$\mathcal{R}=32\pi^2c(\tau/ch)^4\int_{u_0}^{\infty}\frac{n^3\kappa u^3du}{e^u-1} \tag{37.43}$$

のように表わされる，$u\equiv h\nu/\tau$ は積分の変数である．積分の下限 u_0 は特性吸収帯の長波長端に対応している．

この結果を計算するのには光学定数 n と κ を振動数の関数として測定した値を用いる．300K のゲルマニウムについてこのようにして計算された $\mathcal{R}$ の値は $1.6\times10^{13}\text{cm}^{-3}\ \text{sec}^{-1}$ である．断面積を計算すれば $2.9\times10^{-21}\text{cm}^2$ になる．

半導体の統計力学 半導体（図 37.1）が過剰の不純物原子を含まなかったり，伝導帯にある電子や価電子帯の正孔の濃度が多すぎないならば，熱輻射による電子–正孔対の生成の速度は電子の密度 n と正孔の密度 p にあまり依存しない．しかしながら，再結合を行うには両方の型の担体があることが必要なので，輻射による再結合の速度は np の積に比例する．平衡では再結合と生成の速度とは等しくなければならないから，np の積は（上に述べた制限内で）不純物にはよらない．事実

$$np=n_ip_i=n_i^2 \tag{37.44}$$

でなければならない．ここで $n_i=p_i$ は純粋な物質の真正担体密度である．np の積が一定であることは質量作用の法則の重要な例である．

このことは np の積の値を計算するのに便利な点である．化学ポテンシャル μ を用いて

温度 τ において伝導帯に励起される電子の数を求める．図 37.1 のように，価電子帯の上端からエネルギー E を測ることにする．$E-\mu\gg\tau$ とすると，フェルミ-ディラック分布関数は

$$f\cong e^{(\mu-E)/\tau} \tag{37.45}$$

になる．これは伝導帯の電子状態が占められている確率である．E と $E+dE$ の間のエネルギーをもつ状態の数は，単位体積当り，

$$g_e(E)dE=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E-E_g)^{1/2}dE \tag{37.46}$$

ここで m_e は伝導帯の 電子の有効質量であり，E_g はエネルギーギャップを表わす．(37.45) と (37.46) から，単位体積当りの伝導帯にある電子の数が得られる．

$$\begin{aligned} n&=\int_{E_g}^{\infty}g_e(E)f_e(E)dE \\ &=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}e^{\mu/\tau}\int_{E_g}^{\infty}(E-E_g)^{1/2}e^{-E/\tau}dE \end{aligned} \tag{37.47}$$

これを積分すると

$$n=2(2\pi m_e\tau/h^2)^{3/2}e^{(\mu-E_g)/\tau} \tag{37.48}$$

となる．正孔は電子の存在しないところであるから，正孔に対する分布関数と，電子の分布関数 f_e とは

$$f_h=1-f_e \tag{37.49}$$

の関係がある．$(\mu-E)\gg\tau$ とすると

$$f_h=1-\frac{1}{e^{(E-\mu)/\tau}+1}=\frac{1}{e^{(\mu-E)/\tau}+1}\cong e^{(E-\mu)/\tau} \tag{37.50}$$

価電子帯の上端近くの正孔が有効質量 m_h をもった自由粒子のようにふるまうと仮定すれば，正孔状態の密度は，エネルギーを価電子帯の上端から上を正と測るから

$$g_h(E)dE=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_h}{h^2}\right)^{3/2}(-E)^{1/2}dE \tag{37.51}$$

で与えられる．電子の場合と同様にして，価電子帯の正孔の密度は

$$p=\int_{-\infty}^{0}g_h(E)f_h(E)dE=2(2\pi m_h\tau/h^2)^{3/2}e^{-\mu/\tau} \tag{37.52}$$

である．

n と p の積を求めれば，次の平衡の関係

$$np=4(2\pi\tau/h^2)^3(m_em_h)^{3/2}e^{-E_g/\tau} \tag{37.53}$$

が得られるが，これは有用なものである．(37.53) から電子と正孔の密度の積は与えられた温度で与えられた物質に対して一定であるという重要な事実が得られる．たとえば n を増すように不純物を導入すると積が一定でなければならないから p が減少することになる．ここで行った唯一の仮定は両方の帯の端からフェルミ準位 μ までの距離が τ に比べて大きくなければならないということである．

真性半導体に対しては，価電子帯から電子を熱励起した後には正孔ができるので，$n=p$ である．添字 i で真性を表わすと，(37.53) から

$$n_i=p_i=2(2\pi\tau/h^2)^{3/2}(m_e m_h)^{3/4}e^{-E_g/2\tau} \qquad (37.54)$$

である．この式は励起が $E_g/2\tau$ の指数関数に依存することを示している．ここで E_g は禁止帯の幅である．(37.48) と (37.52) を等しいとおけば

$$e^{2\mu/\tau}=(m_h/m_e)^{3/2}e^{E_g/\tau} \qquad (37.55)$$

あるいは

$$\mu=\frac{1}{2}E_g+\frac{3}{4}\tau\log(m_h/m_e) \qquad (37.56)$$

を得る．もし $m_h=m_e$ とすると，$\mu=\frac{1}{2}E_g$．すなわちフェルミ準位は禁止帯の中間にある．

問題 37.1 途中で $h\nu\gg\tau$ の近似を用いずに，(37.33) に対応する結果を導け．

38 統計力学と複合核

重い核における核反応に統計力学の方法を応用するときは反応が2つの独立な段階で進むことを仮定する．最初の段階は入射エネルギーがすべての核に分配されて複合核が形成されることである．複合核は目的によっては温度 τ にあるといってよい．第2の段階は1つもしくは多くの核子を放出して複合核が崩壊することである．複合核から放出される核子のエネルギーや数の分布を励起エネルギー又は温度の関数として求めることが興味の対象となる．

重い核 A がエネルギー E_A に励起された状態を考える．核 A が単位時間に ϵ と $\epsilon+d\epsilon$ の間の運動エネルギーをもった中性子を放出する．そこで放出された中性子の結合エネルギーを E_0 として複合核が励起エネルギー

$$E_B=E_A-E_0-\epsilon \qquad (38.1)$$

をもった核 B に変わる確率 $W_n(\epsilon)$ を計算しよう．詳細釣合の原理を使って，$W_n(\epsilon)$ をエネルギー $E_A-E_0-\epsilon$ をもった核 B がエネルギー ϵ の中性子をつかまえて複合核 $A(E_A)$ が作られる逆の過程に対する断面積 $\sigma(E_A,\epsilon)$ で表わすことにする．そこでつぎに

$$W_n(\epsilon)d\epsilon=\boldsymbol{\sigma}(E_A,\epsilon)\frac{2m\epsilon}{\pi^2\hbar^3}\frac{\omega_B(E_B)}{\omega_A(E_A)}d\epsilon \qquad (38.2)$$

となることを示そう．ここで $\omega_A(E)dE$ と $\omega_B(E)dE$ はそれぞれ核 A と核 B に対する E と $E+dE$ の間の準位の数である．エネルギーは考えている特定の核の基準状態から測るとし，m は放出される中性子の質量である．

(38.2) を導くために，体積 V の中にある核 B と中性子を考える．(37.7) から，エネ

ルギー ϵ で速度 v_n の中性子が核 $B(E_A-E_0-\epsilon)$ にとらえられて核 $A(E_A)$ を作る単位時間当りの確率は

$$W_c=\boldsymbol{\sigma}(E_A,\epsilon)v_n/V \tag{38.3}$$

になる．逆の過程に対する確率 $W_n(\epsilon)d\epsilon$ を求めるには W_c に崩壊と補護の過程の最終状態の密度の比を掛ければよい．崩壊の過程では A が崩壊して核 B になるときその状態の数は $\omega_B(E_B)d\epsilon$ だけある．また，(37.3) から中性子（スピン 1/2）の取り得る状態は，エネルギーの幅が $d\epsilon$ で体積 V では

$$\frac{Vm}{\pi^2\hbar^3}(2m\epsilon)^{1/2}d\epsilon$$

だけある．捕獲の過程では複合核がエネルギー $d\epsilon$ の範囲で取り得る状態の数は $\omega_A(E_A)d\epsilon$ である．それゆえ

$$W_n(\epsilon)d\epsilon=W_c\frac{\omega_B(E_B)mV}{\omega_A(E_A)\pi^2\hbar^3}(2m\epsilon)^{1/2}d\epsilon \tag{38.4}$$

となり，(38.3) を用いれば (38.2) の結果が得られる．

準位の密度の対数をとってエントロピーを導入する．

$$\sigma_A(E)=\log\omega_A(E),\qquad \sigma_B(E)=\log\omega_B(E) \tag{38.5}$$

このようなエントロピーの使い方は (12.31) と一致しているものである．なぜならエントロピーは状態の数を数える場合にエネルギーの範囲のとり方には敏感でないからである．このようにエントロピーを用いれば

$$W_n(\epsilon)d\epsilon=\boldsymbol{\sigma}(E_A,\epsilon)\frac{2m\epsilon}{\pi^2\hbar^3}e^{\sigma_B(E_A-E_0-\epsilon)-\sigma_A(E_A)}d\epsilon \tag{38.6}$$

と表わされる．ここで断面積 $\boldsymbol{\sigma}$ とエントロピーの σ とを混同しないように注意すべきである．

核の崩壊の場合には通常正しくはないが，ふつうの液滴の蒸発の場合には使えるある仮定をすると殊に簡単な結果が得られる．すなわち $E_A\gg E_0$, ϵ と，$\sigma_A(E)=\sigma_B(E)$ を仮定する．その時には

$$\sigma_B(E_A-E_0-\epsilon)\cong\sigma_A(E_A)-(E_0+\epsilon)\left(\frac{d\sigma_A}{dE}\right)_{E_A} \tag{38.7}$$

いま，励起エネルギー E の複合核の温度 $\tau_A(E)$ は (7.7) に従って

$$\frac{d\sigma_A}{dE}=\frac{1}{\tau_A(E)} \tag{38.8}$$

で与えられる．従って

$$W_n(\epsilon)d\epsilon=\boldsymbol{\sigma}(E_A,\epsilon)\frac{2m\epsilon}{\pi^2\hbar^3}e^{-E_0/\tau_A(E_A)}e^{-\epsilon/\tau_A(E_A)}d\epsilon \tag{38.9}$$

を得る．この式は放出される中性子のエネルギー分布を与えている．

核崩壊の場合には $E_A\gg E_0$ の仮定は多くの場合事実ではないが，$E_A-E_0\gg\epsilon$ の仮定をすることができる．そのときには

$$\sigma_B(E_A-E_0-\epsilon)\cong\sigma_B(E_A-E_0)-\frac{\epsilon}{\tau_B(E_A-E_0)}+\cdots, \tag{38.10}$$

であり，ここで $\tau_B(E_A-E_0)$ という記号は τ_B がエネルギー E_A-E_0 のところで計算されることを表わしている．崩壊してゆく複合核 $A(E_A)$ の温度ではなく，ϵ を無視した残りの核 $B(E_A-E_0)$ の温度を用いねばならない．重要なことは中性子の放出によってかなりの冷却が起ることである．中性子のエネルギー分布は残留核の温度による．

ここで簡単に核の温度を励起エネルギーの関数として定性的に考えてみる．第3法則から $\tau=0$ では熱容量は0でなければならないから関数 $E(\tau)$ の $\tau=0$ の1階の微分は消える．$\tau=0$ の近くで $E(\tau)$ を級数展開することができたとすると，2次あるいはより高次の項から始まらねばならない．展開が2次の項から始まるとし，より高次の項は無視出来ると仮定しよう．この時には

$$E=a\tau^2 \tag{38.11}$$

$$\sigma=\int\frac{dE}{\tau(E)}=2(aE)^{1/2}+\text{const} \tag{38.12}$$

そして準位の密度は

$$\omega(E)=Ce^{2(aE)1/2} \tag{38.13}$$

である．数値的な計算は Blatt や Weisskopf によって与えられている．彼等の計算によると，たとえば，原子番号が115の近くの核では $a=8(\text{Mev})^{-1}$, $C=0.02(\text{Mev})^{-1}$ である．この値を用いると10Mevの励起エネルギーをもつ核の温度は1.1Mevになる．

参考文献

V. Weisskopf, Phys. Rev. **52**, 295 (1937)
J.M. Blatt and V.F. Weisskopf, Theoretical nuclear physics, Wiley (1952) 365-379頁
D. テル・ハール，(田中他訳) 熱統計学 I，II，みすず書房，(1964) 第13章

39　緩和問題における運動論の式の使用♯

36節では H 定理に関連して運動論の式を使ったが，それと同様な式を使って量子力学的な系の平衡への接近についてほぼ正しい簡単な議論ができることが多い．特に緩和時間を決める助けに運動論の式を使うことができる．

2つの準位をもった系　たとえば，磁場の中におかれた固体中のスピン1/2の粒子のように，熱浴に接した2つの準位をもった系を考えよう．系のすべての粒子は低いエネルギー状態1かあるいは高いエネルギー状態2のいずれかをとる．両者のエネルギー差を $E_2-E_1=\epsilon$ とする．N_1 の変化の速度は

$$\frac{dN_1}{dt}=N_2w_{21}-N_1w_{12} \tag{39.1}$$

で表わされる．ここで w_{21} は状態 2 にある粒子が単位時間にエネルギー ϵ を熱浴に放出して状態 1 に移る確率であり，w_{12} は状態 1 にある粒子が熱浴から ϵ のエネルギーを受けて状態 2 に遷移する単位時間当りの確率とする．熱平衡では $dN_1/dt=0$ でありまたカノニカル分布に従って $N_2{}^0/N_1{}^0=e^{-\epsilon/\tau}$ であることがわかる．それゆえ系が熱平衡であるためには

$$\frac{w_{21}}{w_{12}}=\frac{N_1{}^0}{N_2{}^0}=e^{\epsilon/\tau} \tag{39.2}$$

でなければならない．ここで当然疑問と質問がでてくる．すなわちなぜ“遷移確率”w_{21} と w_{12} の比がある特定の値をもつのか，とくに注意すべきことにはそれが温度の関数であるのかということである．またさらに詳細釣り合いの原理は w_{21} が w_{12} に等しいということを述べているのではないかということである．

このあとの問題で詳細釣り合いの結果というものはエネルギー的に弧立した系の状態の間の遷移に適用されたものであって，ここで扱っている 2 つの準位をもった系ではその周りとエネルギーの交換をするものと仮定していることを思い出せば，疑問点は解決する．

詳細釣り合いの考え方を用いるためには 2 準位系に熱浴を加えた全体の系の状態を考えねばならない．前の節で行ったのと同じやり方でこの系に詳細釣り合いの原理を適用してみることは事実非常に有益なことである．全体の系としてみると，w_{12} は全体の系が 2 準位系が状態 1 にあるような状態から，2 準位系が状態 2 にあるのに対応する全体の系の状態に移る単位時間当りの確率を示している．w_{21} に対しても同様に定義される．これまで見てきたように，それらの確率の比はたんに 2 つの場合に取り得る全体の系の最終状態の数の比である．$N(E)$ でエネルギー E にある熱浴の状態の数を表わすとし，また 2 準位系が状態 1 にあるときには熱浴のエネルギーを E_0 と仮定すると，前にカノニカル集合の分布関数のところで述べたのと同様な議論から

$$\log\frac{w_{21}}{w_{12}}=\log\frac{N(E_0)}{N(E_0-\epsilon)}=\epsilon\left(\frac{\partial\log N}{\partial E}\right)_{E_0}=\epsilon\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{E_0}=\frac{\epsilon}{\tau}$$

が得られる(便宜上対数をとった)．これは求めていた結果である．

熱浴や 2 準位系と熱浴との間の相互作用についてもっとくわしく考えることができる．そこである特定のモデルを考えそれについて完全に計算をしてみよう．系のエネルギー状態（あるいはスピン状態）が熱浴の格子振動子系と弱い相互作用で結ばれていると仮定しよう．重要な相互作用は系の 2 つの状態のエネルギーの差に一致する $\hbar\omega_i=\epsilon$ の振動数をもった振動子との間のものである．モデルについて相互作用の項 $\mathcal{H}'$ は問題になる格子振動子の振幅 q_i を含むとし，また $\mathcal{H}'$ は q_i の 1 次の項を含むと仮定する．こうすると $\mathcal{H}'$ によって振動子の量子数が ±1 だけ変化するように遷移を生じる．$n_i\to n_i+1$ の変化は系がエネルギー ϵ を放出し振動子がこのエネルギーを吸収することに対応する．$n_i\to n_i-1$ の変化は振動子がエネルギーを放出し，その結果，系はそのエネルギー ϵ を吸収することに

対応している．それゆえ遷移確率 w_{21} は

$$|(n_i+1|q_i|n_i)|^2 \propto n_i+1 \tag{39.3}$$

に比例する．また遷移確率 w_{12} は

$$|(n_i-1|q_i|n_i)|^2 \propto n_i \tag{39.4}$$

に比例する．ここでは調和振動子の q_i のマトリックス要素について誰でも知っている結果を用いた．プランク-アインシュタイン分布（22.2）をつかえば熱平衡では

$$\frac{w_{12}}{w_{21}}=\frac{\overline{n_i}}{\overline{n_i}+1}=\frac{(e^{\hbar\omega/\tau}-1)^{-1}}{(e^{\hbar\omega/\tau}-1)^{-1}+1} \tag{39.5}$$

簡単にすれば，ちょうど（39.2）で要求されたように

$$\frac{w_{12}}{w_{21}}=e^{-\epsilon/\tau} \tag{39.6}$$

を得る．熱浴の性質と熱浴と系との相互作用を記述するのにどんなモデルを用いても同様な結果が得られる．詳細釣り合いの原理は注意して用いねばならないことがわかる．つまりこの原理は一方がちょうど他の逆であるという特別なはっきり規定できる遷移について導かれたものである．上の問題では一方の遷移は完全には他方の逆ではない．いま

$$N_1-N_2=n_0+\delta n \tag{39.7}$$

とかくことにする．ここで n_0 は平衡において 1 と 2 の状態を占める分布の数の差で，

$$n_0=N_1{}^0-N_2{}^0=N\tanh(\epsilon/2\tau) \tag{39.8}$$

これは $\epsilon\ll\tau$ では $\approx N\epsilon/2\tau$ になる．また δn は平衡からの分布の数のずれを表わしている．いま（39.1）から

$$2\frac{dN_1}{dt}=\frac{d(N_1-N_2)}{dt}=2(N_2w_{21}-N_1w_{12})=2(N_2-N_1e^{-\epsilon/\tau})w_{21}$$

$\epsilon/\tau\ll1$ で $\delta n\ll N_1, N_2$ とすると，近似として

$$\frac{d(\delta n)}{dt}=-2w\delta n \tag{39.9}$$

を得る．ここで $w\cong w_{12}$ または w_{21} である．（39.9）から $1/2w$ は緩和時間の役割をしていることがわかる．もしもゆらぎまたは乱れ δn が他の影響を受けずに減少するとすると，その減少は（39.9）の解として

$$\delta n(t)=\delta n(0)e^{-2wt} \tag{39.10}$$

で表わされる．

金属における核スピン緩和　N^+ を上を向いている核スピン（$I=1/2$）の数，N^- を下を向いているスピンの数とする．核スピンと伝導電子のスピンとの相互作用の形を（$\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}$）とすると，許される遷移は核と電子のスピンが反対の向きに変るようなものであることが示される．ϵ を伝導電子の状態のエネルギーとし，$\Delta\epsilon_e$ を電子のスピンが磁場方向に向きを変えた時のエネルギーの変化とする．また $\Delta\epsilon_n$ は核スピンが磁場の方向に向きを変えた時のエネルギーの変化とする．

こうすると古典統計に対する運動論の式は

$$\frac{dN^+}{dt}=\int d\boldsymbol{k}\{AN^-f^+-BN^+f^-\} \tag{39.11}$$

で表わすことができる．ここで $f^{\pm}(\boldsymbol{k})$ はスピンが上または下を向いている伝導電子の分布関数とする．$\boldsymbol{k}$ は伝導電子の波数ベクトルである．計算のこの段階では A と B は比例の定数としておく．熱平衡では $dN^+/dt=0$ でありまた

$$\frac{N_0^-}{N_0^+}=e^{-\Delta\epsilon_n/\tau},\ \frac{f_0^-(\boldsymbol{k})}{f_0^+(\boldsymbol{k})}=-e^{-\Delta\epsilon_e/\tau} \tag{39.12}$$

であるから，比 A/B は

$$\frac{A}{B}=\frac{N_0^+f_0^-}{N_0^-f_0^+}=e^{(\Delta\epsilon_n-\Delta\epsilon_e)/\tau} \tag{39.13}$$

を満たさなければならない．

ここで遷移が最初空になっている電子状態のところでのみ起ることを考慮して，フェルミ-ディラック統計を用いた運動論の式を考えてみよう．

$$\frac{dN^+}{dt}=\int d\boldsymbol{k}\{AN^-f^+[1-f^-]-BN^+f^-[1-f^+]\} \tag{39.14}$$

熱平衡では

$$f_0^{\pm}=\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu\mp\frac{1}{2}\Delta\epsilon_e)\tau}+1} \tag{39.15}$$

である．面白いことには

$$\frac{f_0^-[1-f_0^+]}{f_0^+[1-f_0^-]}=e^{-\Delta\epsilon_e/\tau} \tag{39.16}$$

になることがわかる．従って A, B の比は

$$\frac{A}{B}=\frac{N_0^+}{N_0^-}\frac{f_0^-[1-f_0^+]}{f_0^+[1-f_0^-]}=e^{(\Delta\epsilon_n-\Delta\epsilon_e)/\tau} \tag{39.17}$$

でありちょうどマックスウェル分布を用いた結果 (39.13) と同じになる．

いまここで述べてきた緩和の問題を詳しく正確な取り扱いをすることは教育的な価値があることと思う．今までの議論は有用であるがかなり大ざっぱなものである．金属の核スピン ($I=1/2$) の緩和を核と伝導電子の接触超微細相互作用

$$H'=\mathcal{A}\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{S}\delta(\boldsymbol{r}) \tag{39.18}$$

による緩和過程のみを考慮して扱う．これからの議論では磁場は 0 とする．伝導電子の状態はエネルギー

$$\epsilon_k=\hbar^2k^2/2m$$

をもった平面波

$$\psi_k=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{39.19}$$

で近似できると仮定する．マトリックス要素のうち遷移の許されるものは，

$$\mathrm{I}:\ \left\langle\boldsymbol{k};\ \frac{1}{2};\ -\frac{1}{2}|H'|\boldsymbol{k}';\ -\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\right\rangle=\frac{1}{2}\mathcal{A}$$

$$\text{II}: \quad \left\langle \boldsymbol{k};\ -\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\middle| H' \middle| \boldsymbol{k}';\ \frac{1}{2};\ -\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{2}\mathcal{A}$$

である．Iの形の過程に対する全遷移確率は

$$w(I) = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{\mathcal{A}}{2}\right)^2 \int g^2(\epsilon)[1-f(\epsilon)]f(\epsilon)d\epsilon \tag{39.20}$$

であり，ここでフェルミ統計に対しては

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1} \tag{39.21}$$

であり，また1つのスピンの向きについての電子状態の数は単位体積当り

$$g(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\epsilon^{1/2} \tag{39.22}$$

である．(39.20) で取り得る最終状態のエネルギー密度は $g(\epsilon)[1-f(\epsilon)]$ である．また因子 $g(\epsilon)f(\epsilon)$ は最初の状態の確率分布を表わしている．

$\tau \ll \mu_0$ と仮定すると

$$w(I) \cong \frac{\pi \mathcal{A}^2}{2\hbar} g^2(\mu_0) \int d\epsilon f(\epsilon)[1-f(\epsilon)] \tag{39.23}$$

で表わされる．ここで μ_0 は絶対零度におけるフェルミエネルギーとする．いま

$$f(\epsilon)[1-f(\epsilon)] = \frac{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}}{[e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1]^2} = -\tau f'(\epsilon) \tag{39.24}$$

であるから，$d\epsilon$ についての積分は $\tau \ll \mu$ である場合には τ に等しくなる．これから

$$w(I) = \frac{\pi \mathcal{A}^2}{2\hbar} g^2(\mu)\tau \tag{39.25}$$

詳細釣り合いに従えば，$w(\text{II})$ に対しても同一の結果が得られる．

運動論の式は

$$\frac{dN^+}{dt} = w(N^- - N^+)$$

$$\frac{dN^-}{dt} = w(N^+ - N^-)$$

であり，そこで

$$\frac{d}{dt}(N^+ - N^-) = -2w(N^+ - N^-) \tag{39.26}$$

これから緩和時間 T_R は

$$T_R = \frac{1}{2w} = \frac{\hbar}{\pi \mathcal{A}^2} \frac{1}{g^2(\mu)\tau} \tag{39.27}$$

で与えられる．

単位体積に N 個の核と N 個の電子があるとすると，1つのスピンの向きについて

$$g(\mu_0) = 3N/4\mu_0 \tag{39.28}$$

であり，また

$$\mathcal{A}=a/N \tag{39.29}$$

である．a は自由原子の超微細相互作用を金属の場合に修正したものと関係がある．この時には緩和時間は

$$T_R=\frac{16\hbar\mu_0{}^2}{9\pi a^2\tau} \tag{39.30}$$

になる．ここで μ_0 はフェルミエネルギーである．この結果は Korringa によって与えられた†.

40 ボルツマンの輸送方程式

この節ではボルツマンの輸送方程式を用いて輸送過程の古典論を述べることにする．輸送方程式の方法は流れの過程を扱うときに非常に役に立つものであり，また多くの場合にこの方法は使い方が容易である．後の節で電気や熱の伝導および粘性への応用を考えることにする．

直交座標 $\boldsymbol{r}$ と速度 $\boldsymbol{v}$ の 6 次元の空間を用いる．分布関数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})$ を

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}=d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}\ \text{の中にある粒子の数} \tag{40.1}$$

で定義する．点 $\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}$ における変化の速度 $\partial f/\partial t$ は体積要素の中に入ってくる粒子と出てゆく粒子の流動によって生じるものもあり粒子間の衝突によって生じるものもある．

$$\partial f/\partial t=(\partial f/\partial t)_{\text{流動}}+(\partial f/\partial t)_{\text{衝突}} \tag{40.2}$$

粒子数は保存していると仮定したが，そうでない場合には粒子の生成と再結合を表わす項を (40.2) の右辺に加えねばならない．そのような付加項は，たとえば結合型トランジスターの理論や核反応装置の理論では必要である．

ボルツマン方程式は以下の様な議論で最も簡単に導かれる．分布関数 $f(t,\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})$ の時間が dt だけ変化した効果を考える．流線に沿ってたどれば，衝突の影響を考えないとするとリウヴィルの定理から

$$f(t+dt,\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v})=f(t,\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})$$

である．それゆえ

$$f(t+dt,\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v})-f(t,\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})=dt\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{衝突}} \tag{40.3}$$

と表わされる．これから

$$dt\frac{\partial f}{\partial t}+d\boldsymbol{r}\cdot\mathrm{grad}_{\mathrm{r}}\,f+d\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}_{\mathrm{v}}\,f=dt\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{衝突}}$$

あるいは，$\boldsymbol{a}$ を加速度 $d\boldsymbol{v}/dt$ とすると

---

† J. Korringa, Physica **16**, 601 (1950), W. Heitler and E. Teller, Proc. Roy. Soc. London **A155**, 637 (1936)

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad_r}\,f+\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathrm{grad_v}\,f=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{衝突}} \tag{40.4}$$

これがボルツマン方程式の一般の形である．

いくらか異なった方法でも導くことができる．粒子数が保存しているとすると

$$(\partial f/\partial t)_{\text{流動}}+\mathrm{div}\,f\boldsymbol{u}=0 \tag{40.5}$$

ここで $\boldsymbol{u}$ は6次元空間における速度ベクトルとする，

$$\boldsymbol{u}\equiv(\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z,v_x,v_y,v_z)$$

いま

$$\mathrm{div}\,f\boldsymbol{u}=f\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}+\boldsymbol{u}\cdot\mathrm{grad}\,f$$

$\boldsymbol{u}$ が直交座標で表わされるとすると リウヴィルの定理を導くのに使った (3.6) の 議論から $\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}=0$ である．すると

$$(\partial f/\partial t)_{\text{流動}}=-\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathrm{grad_v}\,f-\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad_r}\,f \tag{40.6}$$

であり先の結果と同じになる．

衝突による項 $(\partial f/\partial t)_{\text{衝突}}$ については特別な取り扱いが 必要であるが多くの 問題では近似として式

$$(\partial f/\partial t)_{\text{衝突}}=-(f-f_0)/\tau_c \tag{40.7}$$

で定義される緩和時間 $\tau_c(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})$ を用いることができる． ここで f_0 は熱平衡での 分布関数である．速度の非平衡な分布は外力が急に除かれることによって起ったと仮定する．そのときの分布の平衡への減衰は，定義から $\partial f_0/\partial t=0$ に注意すれば (40.7) から得られる．

$$\frac{\partial(f-f_0)}{\partial t}=-\frac{f-f_0}{\tau_c} \tag{40.8}$$

この解は

$$(f-f_0)_t=(f-f_0)_{t=0}e^{-t/\tau_c} \tag{40.9}$$

である．τ が $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{v}$ の関数であるという可能性は除外されていない．

(40.2), (40.6) と (40.8) から，ボルツマンの輸送方程式の緩和時間近似，

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathrm{grad_v}\,f+\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad_r}\,f=-\frac{f-f_0}{\tau_c}} \tag{40.10}$$

が得られる．定常状態では $\partial f/\partial t=0$ である．緩和時間で表わすのが正当でないときには，衝突項を詳細に取り扱わなければならない．すなわち $d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}$ から粒子を追い出す過程とこの体積要素に取りこむ過程の遷移確率を導入しなければならない．一般には微積分方程式が導かれる．

輸送問題の運動論的な公式 Chambers† は伝導の問題について簡単で一般的な 運動論

† R.G. Chambers, Proc. Phys. Soc. London **65A**, 458 (1952), W. Shockley, Phys. Rev. **79**, 191 (1950). Chambers の方程式がボルツマンの方程式を満たしているという証明は V. Heine, Phys. Rev. **107**, 431 (1957) によって与えられた．

的公式を与えた．彼の公式は現在研究に広く用いられている．

先に述べたのと同じ様に

$$f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v})d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}$$

を平衡において $d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}$ にある粒子数とし，τ_c を緩和時間とする．非平衡状態では f は衝突の直後の分布を表わすと仮定する．

衝突の後 $\boldsymbol{r}_0$ の位置を速度 $\boldsymbol{v}_0$（そしてエネルギー E）で通過する粒子はある決った軌道に従って運動する．この軌道は粒子に働く力で決められる．

$$\boldsymbol{F}=e\mathcal{E}+\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}$$

とかけることが多い．$f(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0, t_0)$ の値は散乱されるときにエネルギー $E-\varDelta E$ をもっている粒子が散乱されてこの軌道のどこか前の位置に入ってくる数を積分すれば求められる．ここで $\varDelta E$ は $\boldsymbol{r}_0$ に達するまでに外場から与えられるエネルギーである．散乱される粒子数には $\boldsymbol{r}_0$ に到達する確率の重みがかかる．すなわち

$$f(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0, t_0)=\int_{-\infty}^{t_0}(dt/\tau_c)f_0(E-\varDelta E)\exp\{-(t_0-t)/\tau_c\} \tag{40.11}$$

である．因子

$$e^{-(t_0-t)/\tau_c}$$

は時刻 t で散乱された粒子が時刻 t_0 までは散乱されずにいる確率である．

いま等温条件と一様な電荷分布を仮定して $\varDelta E$ の1次まで展開すると，

$$f_0(E-\varDelta E)=f_0(E)-\varDelta E(df_0/dE) \tag{40.12}$$

これを用いると

$$f(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0, t_0)=f_0(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0, t_0)-(df_0/dE)\int_{-\infty}^{t_0}(dt/\tau_c)\varDelta E\exp\{-(t_0-t)/\tau_c\} \tag{40.13}$$

部分積分すれば

$$\begin{aligned}\delta f&=f(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0, t_0)-f_0(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{v}_0, t_0)\\&=(df_0/dE)\int_{-\infty}^{t_0}dt(d\varDelta E/dt)\exp\{-(t_0-t)/\tau_c\}\end{aligned} \tag{40.14}$$

しかるに

$$\varDelta E(t)=e\int_{t}^{t_0}\mathcal{E}(\boldsymbol{r}, s)\cdot\boldsymbol{v}(s)ds \tag{40.15}$$

ここで $\mathcal{E}(\boldsymbol{r}, t)$ は加えられる電場である．磁場はエネルギーに直接影響を与えない．すると

$$\frac{d\varDelta E}{dt}=-e\mathcal{E}(\boldsymbol{r}, t)\cdot\boldsymbol{v}(t) \tag{40.16}$$

$$\delta f=-e(df_0/dE)\int_{-\infty}^{t_0}dt\mathcal{E}(\boldsymbol{r}, t)\cdot\boldsymbol{v}(t)\exp\{-(t_0-t)/\tau_c\} \tag{40.17}$$

となる．これが Chambers の方程式である．もし $\tau_c=\tau_c(\boldsymbol{v})=\tau_c(t)$ ならば，

$\exp\{-(t_0-t)/\tau_c\}$ を

$$\exp\left\{-\int_t^{t_0} ds/\tau_c(s)\right\}$$

で置き換えねばならない．

問題 40.1 (40.17) を電場$\mathcal{E}$の中にある電子ガスに応用せよ．ここで場の $\mathcal{E}$ の 1次の桁まで求め，τ_c は速度によらないと仮定する．結果は次の (41.6) に一致することを示せ．

参考文献
S. Chapman and T.G. Cowling, Mathematical theory of non uniform gases, Cambridge, (1939)
碓井恒丸，熱学 I，朝倉物理学講座 9，朝倉書店，(1966) 第7章
G. H. ワニアー，西川恭治，川村清訳，統計物理学 I，II，紀伊国屋書店，(1975) 第18～21章

41 電子ガスにおける電気伝導と熱伝導

x 軸方向に電場 $\mathcal{E}$ と温度勾配 $d\tau/dx$ が加えられている試料を考える．ここでは分布関数に対するボルツマンの方程式を近似を用いて解き電荷とエネルギーの流束を求める．定常状態に限ることにする（直流条件）と $\partial f/\partial t=0$ である．そのときには輸送方程式 (40.10) は

$$\frac{e\mathcal{E}}{m}\frac{\partial f}{\partial u}+u\frac{\partial f}{\partial x}=-\frac{f-f_0}{\tau_c} \tag{41.1}$$

u は速度の x 成分で e は電子の電荷である．(41.1) を書き換えると

$$f=f_0-\tau_c\left(\frac{e\mathcal{E}}{m}\frac{\partial f}{\partial u}+u\frac{\partial f}{\partial x}\right) \tag{41.2}$$

で表わされる．緩和時間 τ_c の下付記号 c は温度 τ と区別するためである．いま電場が弱くまた温度勾配が小さいと仮定すると，分布関数の変化は小さく f に含まれる摂動の 2 乗の項や他との積の項は無視できる．すなわち$(f-f_0)/f_0\ll 1$ とする．この近似では

$$f=f_0-\tau_c\left(\frac{e\mathcal{E}}{m}\frac{\partial f_0}{\partial u}+u\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) \tag{41.3}$$

である．高次の効果を求めるためには，各次数において (41.2) の右辺の括弧の中の計算にはその前の低い次数の解を用い，このことを繰り返し行なえばよい．

いま f_0 はエネルギー ϵ，温度 τ，化学ポテンシャル μ の関数である．エネルギーは速度の関数である．これから

$$\frac{\partial f_0}{\partial x}=\frac{\partial f_0}{\partial \mu}\frac{d\mu}{dx}+\frac{\partial f_0}{\partial \tau}\frac{d\tau}{dx} \tag{41.4}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial u}=\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\frac{d\epsilon}{du}=mu\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \tag{41.5}$$

N を担体の密度とすると電気伝導は一般に $d\tau/dx=0, dN/dx=0$ の条件のもとで定義される．これから $\partial f_0/\partial x=0$ であり，(41.3) は

$$f=f_0-\tau_c e\mathcal{E}u\partial f_0/\partial \epsilon \tag{41.6}$$

になる．f_0 は速度成分 u の偶関数であるから $\int uf_0 d\boldsymbol{v}=0$ になるので，電流密度は

$$J_e=\int eufd\boldsymbol{v}=-\tau_c e^2\mathcal{E}\int u^2(\partial f_0/\partial \epsilon)d\boldsymbol{v} \tag{41.7}$$

で与えられる．τ_c を積分の外に出したのは緩和時間が速度によらないと仮定しているのである．この制限は容易に取り除くことができる．するとフェルミ-ディラック分布では $\epsilon=\mu$ のところでの τ_c が関係してくることがわかるであろう．そこでマックスウェル分布とフェルミ-ディラック分布について (41.7) を計算することにする．

マックスウェル分布　マックスウェル分布に対しては

$$f_0=N\left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{3/2}e^{-mv^2/2\tau} \tag{41.8}$$

で，v は速度の大きさ，

$$v^2=v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2 \tag{41.9}$$

である．マックスウェル分布のときは

$$\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}=-\frac{1}{\tau}f_0 \tag{41.10}$$

になることに注意すれば，(41.7) から

$$J_e=\frac{\tau_c e^2\mathcal{E}}{\tau}\int u^2 f_0 d\boldsymbol{v}$$

である．しかるに

$$\frac{1}{2}m\int u^2 f_0 d\boldsymbol{v}=\frac{1}{2}N\tau$$

であるから

$$J_e=\frac{Ne^2\tau_c}{m}\mathcal{E} \tag{41.11}$$

そして

$$\sigma=Ne^2\tau_c/m \tag{41.12}$$

になる．

フェルミ-ディラック分布　(19.17) で定められたフェルミ-ディラック分布関数 $f(\epsilon)$ は輸送方程式に使うには (40.1) で与えられるように規格化しておく．1/2 のスピンに対してこの様に規格化すると

$$f_0=2\left(\frac{m}{h}\right)^3 f(\epsilon)=2\left(\frac{m}{h}\right)^3\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1} \tag{41.13}$$

である．いま $\tau \ll \mu$ では

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon}\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1} \cong -\delta(\epsilon-\mu) \tag{41.14}$$

ここで $\delta(x)$ は，(19.24) でみてきたように，ディラックの δ 関数である．電流密度は (41.7) に従って

$$J_e = -2e^2\mathcal{E}\left(\frac{m}{h}\right)^3\int \tau_c u^2 \frac{\partial}{\partial\epsilon}\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1}d\boldsymbol{v} \tag{41.15}$$

で与えられる．いま

$$u^2 d\boldsymbol{v} = \frac{4\pi}{3}v^4 dv = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2\epsilon}{m}\right)^{3/2}\frac{1}{m}d\epsilon$$

$$= \frac{8\pi}{3}\sqrt{2}\, m^{-5/2}\epsilon^{3/2}d\epsilon \tag{41.16}$$

であるから

$$J_e = e^2\mathcal{E}\tau_c(\mu)\mu^{3/2}(16\pi/3)\sqrt{2}\, m^{-5/2}(m/h)^3 \tag{41.17}$$

ここで問題 20.2 の

$$\mu_0 = (h^2/8\pi^2 m)(3\pi^2 N)^{2/3}$$

に従うと ($\tau \ll \mu$ では)

$$\sigma = J_e/\mathcal{E} = Ne^2\tau_c/m \tag{41.18}$$

であり，これはマックスウェル分布に対する結果 (41.12) と同じである．ただここでは τ_c が速度に無関係だと仮定する必要はない．伝導度にきくのはフェルミ面における τ_c の値だけである．

マックスウェル分布を用いた熱伝導度　ここでは一般的な関係 (34.1)

$$J_e = \mathcal{L}_{11}\mathcal{E} + \mathcal{L}_{12}\frac{d\tau}{dx} \tag{41.19}$$

$$J_Q = \mathcal{L}_{21}\mathcal{E} + \mathcal{L}_{22}\frac{d\tau}{dx}$$

の係数 $\mathcal{L}_{ij}$ を決める問題をマックスウェル分布の極限で計算する．$\mathcal{E} = -\partial\varphi/\partial x$ であることを考慮する．簡単のために緩和時間 τ_c が速度によらないと仮定する．すでに $\mathcal{L}_{11} = \sigma = Ne^2\tau_c/m$ になることを計算した．つぎに $\mathcal{L}_{12}$ を考える．(41.8) から

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \left(\frac{\epsilon}{\tau} - \frac{3}{2}\right) f_0 \frac{1}{\tau}\frac{d\tau}{dx} \tag{41.20}$$

であるから

$$f = f_0 - \tau_c e\mathcal{E}u\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon} - \tau_c u[\epsilon - (3\tau/2)] f_0 \frac{1}{\tau^2}\frac{d\tau}{dx} \tag{41.21}$$

従って

$$\mathcal{L}_{12} = -\frac{e\tau_c}{\tau^2}\int u^2[\epsilon-(3\tau/2)] f_0 d\boldsymbol{v} \tag{41.22}$$

(41.10) に従えば積分

$$\int \boldsymbol{u}^2 f_0 d\boldsymbol{v} = N\tau/m \tag{41.23}$$

であり，積分

$$\int u^2 \epsilon f_0 d\boldsymbol{v} = (2\pi m/3)\int v^6 f_0 dv$$
$$= 5N\tau^2/2m \tag{41.24}$$

であるから

$$\mathcal{L}_{12} = -Ne\tau_c/m \tag{41.25}$$

となる．(41.24) の計算では定積分

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)}{2^{n+1}a^{n+\frac{1}{2}}}\pi^{1/2} \tag{41.26}$$

を用いた．

熱流密度あるいはエネルギー流束は

$$J_Q = \int u\epsilon f d\boldsymbol{v} = \frac{5Ne\tau_c\tau\mathcal{E}}{2m} - \frac{5N\tau_c\tau}{m}\frac{d\tau}{dx} \tag{41.27}$$

で与えられる．

古典的な電子ガスの輸送係数の計算の結果をまとめると

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{11} &= \sigma = \frac{Ne^2\tau_c}{m} \\ \mathcal{L}_{12} &= -\frac{Ne\tau_c}{m} \\ \mathcal{L}_{21} &= \frac{5Ne\tau_c\tau}{2m} \\ \mathcal{L}_{22} &= -\frac{5N\tau_c\tau}{m} \end{aligned} \tag{41.28}$$

ここで (34.10) と (34.11) で与えられるオンサーガーの関係 $L_{12}=L_{21}$ の成り立つことを調べる．(41.19) と直接比較すれば（試料の長さや断面積に関する定数因子を除くと）

$$\begin{aligned} &\frac{L_{21}}{\tau} = \mathcal{L}_{21} \\ &-\frac{L_{21}}{e}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right) - \frac{L_{22}}{\tau^2} = \mathcal{L}_{22} \\ &\frac{L_{11}}{\tau} = \mathcal{L}_{11} \\ &-\frac{L_{11}}{e}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right) - \frac{L_{12}}{\tau^2} = \mathcal{L}_{12} \end{aligned} \tag{41.29}$$

である．いま $L_{21}=L_{12}$ とするとこれらの結果から

$$-\frac{\tau\mathcal{L}_{11}}{e}\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right) - \frac{\mathcal{L}_{21}}{\tau} = \mathcal{L}_{12} \tag{41.30}$$

でなければならない．(14.33) を用いると古典気体に対しては

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)=-\frac{3}{2\tau} \tag{41.31}$$

である．(41.30) に (41.28) と (41.31) を代入すれば

$$\frac{3Ne\tau_c}{2m}-\frac{5Ne\tau_c}{2m}=-\frac{Ne\tau_c}{m}$$

の関係が要求されることになるが事実これは正しい．それゆえ輸送問題のここで与えた解はオンサーガーの関係を満足している．

熱伝導度 K は単純に $-\mathcal{L}_{22}$ で与えられない．それは熱伝導度は一般に $\mathcal{E}=0$ ではなく $J_e=0$ で測られるからである．$J_e=0$ の条件は

$$\mathcal{E}=-\frac{\mathcal{L}_{12}}{\mathcal{L}_{11}}\frac{d\tau}{dx} \tag{41.32}$$

であるから

$$J_Q=\left(\mathcal{L}_{22}-\frac{\mathcal{L}_{12}\mathcal{L}_{21}}{\mathcal{L}_{11}}\right)\frac{d\tau}{dx}=-K\frac{d\tau}{dx} \tag{41.33}$$

すなわち

$$K=5N\tau_c\tau/2m \tag{41.34}$$

である．

問題 41.1　ボルツマンの輸送方程式を用いて角振動数 ω の電場におかれた金属の電気伝導度を電子がマックスウェル分布をとるとして求めよ．一様な緩和時間 τ_c と単位体積当り N の電子があると仮定せよ．

問題 41.2　$\mathcal{E}=1$ statvolt/cm, $\tau_c=10^{-14}$ sec を用いて 300K のときのマックスウェル分布電子の分布関数の相対変化 $\Delta f/f$ を計算せよ

問題 41.3　粒子の速度に無関係な平均自由行程 Λ の古典気体の熱伝導度を求めよ．このときには $\tau_c=\Lambda_0/v$ である．

問題 41.4　(41.3) に対応する方程式の第2次近似を計算せよ．

42　磁気抵抗

一定の温度でマックスウェル分布をしている電子について，電流に垂直な磁場が電気伝導に及ぼす影響を考える．これは 41 節で考えたものよりはすこし複雑な輸送問題の例でありまた解を求めるのにいくらか異なった近似方法で行おう．

輸送方程式 (40.10) から

$$f=f_0-\tau_c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla_v f \tag{42.1}$$

である．いま

$$f=f_0(1+\varphi) \tag{42.2}$$

とおくことにする．φ が求める関数である．すると，

$$\nabla_v f=(1+\varphi)\nabla_v f_0+f_0\nabla_v\varphi \tag{42.3}$$

マックスウェル分布に対しては

$$\nabla_v f_0=-\frac{m\boldsymbol{v}}{\tau}f_0 \tag{42.4}$$

であり，加速度は

$$\boldsymbol{a}=\frac{e}{m}\left(\mathcal{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\right) \tag{42.5}$$

である．これから

$$-\boldsymbol{a}\cdot\nabla_v f_0=\frac{ef_0}{\tau}\mathcal{E}\cdot\boldsymbol{v}+\frac{ef_0}{c\tau}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H} \tag{42.6}$$

を得るが，$\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}=0$ なので右辺の最後の項は消える．さらに

$$\boldsymbol{a}\cdot\nabla_v\varphi=\frac{e}{m}\left(\mathcal{E}\cdot\nabla_v\varphi+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\cdot\nabla_v\varphi\right) \tag{42.7}$$

ここで $\mathcal{E}=0$ ならば $\varphi=0$ になることから，右辺の最初の項は $\mathcal{E}^2$ の大きさ である．$\mathcal{E}^2$ の大きさの項を無視すれば，(42.1),(42.6) と (42.7) から

$$\varphi f_0=\frac{\tau_c e}{\tau}f_0\mathcal{E}\cdot\boldsymbol{v}-\frac{e\tau_c f_0}{mc}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\cdot\nabla_v\varphi$$

または

$$\frac{\varphi}{\tau_c}-\frac{e}{\tau}\mathcal{E}\cdot\boldsymbol{v}+\frac{e}{mc}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\cdot\nabla_v\varphi=0 \tag{42.8}$$

が得られる．

(42.8) の解として

$$\varphi=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{v}+\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H} \tag{42.9}$$

の形で与えられるものを求める．ここで $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ は $\boldsymbol{H}$ に垂直で (42.8) から決まる大きさをもった定ベクトルとする．

$$\frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{v}}{\tau_c}-\frac{e}{\tau}\mathcal{E}\cdot\boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}}{\tau_c}+\frac{e}{mc}[\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}]\cdot[\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{H}]=0 \tag{42.10}$$

上の計算では

$$\nabla_v(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{v})=\boldsymbol{a}$$

$$\nabla_v(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})=-\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{H}$$

の結果を用いた．いま

$$[\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}]\cdot[\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{H}]=(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{b})H^2-(\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{H}) \tag{42.11}$$

右辺の最後の項は $\boldsymbol{b}$ を $\boldsymbol{H}$ に垂直と仮定したので 0 になる．これから (42.10) は 2 つの方程式

$$\frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{v}}{\tau_c}-\frac{e}{\tau}\mathcal{E}\cdot\boldsymbol{v}-\frac{eH^2}{mc}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{b}=0$$

$$\frac{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}}{\tau_c}+\frac{e}{mc}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}=0 \tag{42.12}$$

で満たされる．$\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}$ の係数をおのおの0に等しくおくと

$$\begin{aligned}\frac{\boldsymbol{a}}{\tau_c}-\frac{eH^2}{mc}\boldsymbol{b}-\frac{e\mathcal{E}}{\tau}&=0\\ \frac{\boldsymbol{b}}{\tau_c}+\frac{e}{mc}\boldsymbol{a}&=0\end{aligned} \tag{42.13}$$

$\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{b}$ についてのこの連立方程式を解けば

$$\boldsymbol{a}\left[\frac{1}{\tau_c}+\left(\frac{eH}{mc}\right)^2\tau_c\right]=\frac{e\mathcal{E}}{\tau} \tag{42.14}$$

または

$$\boldsymbol{a}=\frac{e\mathcal{E}\tau_c}{\tau}\left[1+\left(\frac{eH\tau_c}{mc}\right)^2\right]^{-1} \tag{42.15}$$

と

$$\boldsymbol{b}=-\frac{e^2\tau_c{}^2}{mc\tau}\mathcal{E}\left[1+\left(\frac{eH\tau_c}{mc}\right)^2\right]^{-1} \tag{42.16}$$

が得られる．こうして $\mathcal{E}H$ または H^2 の次数まででは

$$f=f_0+\frac{f_0e\tau_c\xi}{\tau}\mathcal{E}\cdot\boldsymbol{v}-\frac{f_0e^2\tau_c{}^2\xi}{mc\tau}\mathcal{E}\cdot\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H} \tag{42.17}$$

となる．ここで

$$\xi=\left[1+\left(\frac{eH\tau_c}{mc}\right)^2\right]^{-1} \tag{42.18}$$

という記号を用いた．磁場 $\boldsymbol{H}$ が z 方向にあるとすると

$$f=f_0\left[1+\frac{e\tau_c\xi}{\tau}(\mathcal{E}_xv_x+\mathcal{E}_yv_y)-\frac{e^2\tau_c{}^2H\xi}{mc\tau}(\mathcal{E}_xv_y-\mathcal{E}_yv_x)\right] \tag{42.19}$$

これからただちに方程式

$$\begin{aligned}J_x&=\sigma_{xx}\mathcal{E}_x+\sigma_{xy}\mathcal{E}_y\\ J_y&=\sigma_{yx}\mathcal{E}_x+\sigma_{yy}\mathcal{E}_y\end{aligned} \tag{42.20}$$

の係数を得ることができる．緩和時間 τ_c が速度によらないとすれば（42.19）を調べることでホール効果や磁気抵抗についてある程度のことがいえる．平板状の試料を考え，長軸の x 軸方向に電流が流れているとし y 軸を平板の面に垂直にとる．y 軸方向に電流が流れない条件は（42.19）の v_y の係数を0とすればよい．

$$\mathcal{E}_y=\omega_c\tau_c\mathcal{E}_x \tag{42.21}$$

ただし

$$\omega_c=eH/mc \tag{42.22}$$

とおき，(42.21) 式は H^2 の次数までのものである．τ_c が速度によるとしたときには J_y を速度分布について積分したものを調べなければならないが，ここで用いた仮定ではホール

効果の電場 $\mathcal{E}_y$ の関係 (42.21) は担体の速度によらない. v_y の係数を 0 とすると, (42.19) は H^2 の大きさまででは

$$f=f_0\left[1+\frac{e\tau_c}{\tau}(\xi+\omega_c{}^2\tau^2)v_x\mathcal{E}_x\right]$$
$$=f_0\left(1+\frac{e\tau_c}{\tau}v_x\mathcal{E}_x\right) \tag{42.23}$$

になる. H^2 の大きさまでに対してはこの式は H によらないことがわかる. このように緩和時間が速度によらない場合には磁気抵抗はない. この結果は磁場に垂直におかれた長い平面板のような特別な幾何学的形態に適用される.

問題 42.1　$\tau_c=\Lambda_0/v$ とする. ここで Λ_0 は速度によらない平均自由行程である. 横方向に磁場があるときに (a) y 方向の電流が 0 になるホール電場 $\mathcal{E}_y$ と (b) 抵抗の増加を H^2 の大きさのところまで計算せよ.

43　ボルツマン方程式を用いた粘性の計算

流れの速度 $\boldsymbol{V}$ が

$$V_x=\beta y,\ V_y=V_z=0 \tag{43.1}$$

で与えられる気体を考えよう. このような速度をもつ場は y 方向に勾配 β をもつ流れを表わしている. ここで行なう事はここで仮定した速度場を与えるような定常状態の分布関数を作ることで, つぎにこの流れを保つのに必要なずれの応力を計算する. 粘性係数 η は流れに垂直方向の単位速度勾配に対するずれの応力として定義する.

$f_0(v_x, v_y, v_z)$ で静止している気体の熱平衡での分布関数を表わすとすると, (43.1) に従って動いている気体の分布関数は 0 次近似として

$$F_0(v_x, v_y, v_z)=f_0(v_x-\beta y, v_y, v_z) \tag{43.2}$$

と考えられる. ボルツマン方程式 (分子に働く外力がない場合には) は

$$\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad_r}F(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r})=-\frac{F-F_0}{\tau_c} \tag{43.3}$$

1 次近似を得るのに右辺に 0 次近似を代入すると

$$F=F_0-\tau_c\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad_r}\,F_0(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r})$$
$$=F_0-\tau_c v_y\frac{\partial}{\partial y}f_0(v_x-\beta y, v_y, v_z)$$
$$=F_0+\tau_c\beta v_y\frac{\partial}{\partial v_x}f_0(v_x-\beta y, v_y, v_z) \tag{43.4}$$

$\boldsymbol{v}'$ で流れの速度に相対的な分子の速度を表わす.

$$v_x'=v_x-\beta y \qquad v_y'=v_y \qquad v_z'=v_z \tag{43.5}$$

すると

$$F=F_0+\tau_c\beta v_y'\frac{\partial}{\partial v_x'}f_0(v_x',v_y',v_z') \tag{43.6}$$

y の小さなところから大きな方へ，xz 平面の単位面積を横切って運動量の x 成分が移ることによる正味の運動量輸送の割合は

$$\int d\boldsymbol{v}'mv_x'v_y'F$$

で，この量は y 方向に垂直な面（xz 平面）の x 方向のずれの応力 $-X_y$ に等しい．(43.6) の F_0 の項は積分に寄与しない．これから部分積分を用いれば

$$X_y=-m\tau_c\beta\int d\boldsymbol{v}'v_x'v_y'^2\frac{\partial}{\partial v_x'}f_0(v_x',v_y',v_z')$$

$$=m\tau_c\beta\int d\boldsymbol{v}'v_y'^2f_0(v_x',v_y',v_z') \tag{43.7}$$

この結果を

$$X_y=(2\tau_c\beta)\times(y\text{ 方向の平均運動エネルギー密度}) \tag{43.8}$$

とかくことができる．

古典統計では N を単位体積の粒子数とすると

$$X_y=N\tau_ckT\beta \tag{43.9}$$

粘性係数は

$$\eta=X_y/\beta=N\tau_ckT \tag{43.10}$$

になる．

44 クラマース-クローニヒの関係式

クラマース-クローニヒ (Kramers–Kronig) の関係式によればある条件の下では系の応答の虚数部を振動数の関数として知っていれば，実数部を知ることおよびその逆ができる．この関係をここで議論するのはこの関係が論理的に統計力学の一部であるからではなくて，大学院の物理学の課程のどこかで扱われるべき興味のある重要なものであるからである．応答関数の基本的な例としては磁化率 $\chi=\chi'-i\chi''$，誘電率 $\epsilon=\epsilon'-i\epsilon''$，電気回路のインピーダンス $Z=R-iX$，電気伝導度 $\sigma=\sigma_1-i\sigma_2$ がある．

クラマース-クローニヒの関係式から応答関数の実数部分または虚数部分のいずれかが振動数に依存するときには他のもう一方も振動数に依存することがわかる．Tinkham の示したすぐれた例でこの点を説明することにする．衝突のない場合には自由な電子ガスの伝導度は一般に

$$\sigma=-i\frac{Ne^2}{m\omega} \tag{44.1}$$

で表わせる．この式は運動方程式から直接に導かれる

$$m\frac{dv}{dt}=e\mathcal{E} \tag{44.2}$$

これから

$$i\omega mv=e\mathcal{E} \tag{44.3}$$

それゆえ

$$j=Nev=(Ne^2/i\omega m)\mathcal{E}=\sigma\mathcal{E} \tag{44.4}$$

となる．しかし (44.1) は完全ではないことがわかる．時間 0 に δ 関数で表わされるパルスを加えたときを考えると，

$$\mathcal{E}(t)=\delta(t) \tag{44.5}$$

ところが δ 関数は問題 27.3 からわかるように一様なスペクトルをもっている．

$$\delta(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\omega t}d\omega=\int_{-\infty}^{\infty}\mathcal{E}(\omega)e^{i\omega t}d\omega \tag{44.6}$$

ここで $\mathcal{E}(\omega)=1/2\pi$ である．このパルスで生じる電流の信号 $j(t)$ は

$$j(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathcal{E}(\omega)\sigma(\omega)e^{i\omega t}d\omega \tag{44.7}$$

この式に $\mathcal{E}(\omega)$ として (44.6) で与えられる値 $1/2\pi$ と $\sigma(\omega)$ として (44.1) で与えられる $-i(Ne^2/m\omega)$ を代入すれば

$$j(t)=-i\frac{Ne^2}{2\pi m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{i\omega t}}{\omega}d\omega \tag{44.8}$$

または

$$=\frac{Ne^2}{2\pi m}\begin{cases}\pi & t>0 \text{ のとき}\\ -\pi & t<0 \text{ のとき}\end{cases} \tag{44.9}$$

が得られる．

この結果は物理的ではない．なぜならば $t=0$ にパルス信号 $\mathcal{E}(t)=\delta(t)$ が加えられる以前 $t<0$ では $j(t)$ は確実に 0 でなければならない．(44.9) の解は結果が原因に先立ってはならないという因果律を犯している．(44.1) の代りに

$$\sigma=\frac{Ne^2}{m}\left[\pi\delta(\omega)-\frac{i}{\omega}\right] \tag{44.10}$$

とすればこの矛盾を正すことができることに気がつく．$\delta(\omega)$ の新しい項による電流は

$$j(t)=\frac{Ne^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(\omega)e^{i\omega t}d\omega=\frac{Ne^2}{2m} \tag{44.11}$$

になり，この項を (44.9) に加えれば $t=0$ より前の時間での電流をちょうど打ち消す．(44.10) を用いたときの全体の電流は

$$j(t)=\frac{Ne^2}{m}\begin{cases}1 & t>0 \text{ のとき}\\ 0 & t<0 \text{ のとき}\end{cases} \tag{44.12}$$

になり，因果律の原理と一致する．

このようにしてわれわれは有限の振動数に対しては同じ結果になり，かつ因果律を満たすように（44.10）と修正しなければならなかった．（44.10）のように修正すればこれを満たすことはクラマース-クローニヒの関係から示されるが，ここではこの関係を用いずに直接に調べた．しかしクラマース-クローニヒの関係からは（44.10）が必要な条件を満たす唯一の修正であることがわかる．特に，虚部にδ-関数（たとえば$\delta(\omega)/\omega$）を加えると有限の振動数のところにある実部を加えなければならないことがわかる．これは許されないことである．

いま応答関数の実部と虚部との関係を示す一般的な数式を見出そうと思う．具体的にするために，磁化率

$$M=\chi H \tag{44.13}$$

を考える．Hは磁場，Mは磁化である．つぎの仮定をしなければならない．

（a）系は線形とする．それゆえ$M_1+M_2=\chi(H_1+H_2)$

（b）系の成り立ちは時間によらないとする．$M(t)=\chi H(t)$ならば，$M(t-t_0)=\chi H(t-t_0)$である．

（c）系は因果律に従うとする一すなわち，結果が原因に先立ってはならない．$t<t_0$で$H(t)=0$とすると，$t<t_0$では$M(t)=0$である．

更に$\chi'(\infty)=0$という仮定をする．$\chi'(\infty)$についてのこの仮定に関係なく$\chi''(\infty)=0$を示すことができるが，ここでは$\chi''(\infty)$についてのこの証明はしないことにする．終りに結果の全部をかいておく．

δ関数で表わされるパルスで磁場をかけたときの系の応答を考えよう．

$$H(t)=\delta(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\omega t}d\omega=\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\cos\omega t d\omega \tag{44.14}$$

このときの磁化は実部を$\mathfrak{R}$で書くと

$$\begin{aligned}M(t)&=\mathfrak{R}\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}e^{i\omega t}(\chi'(\omega)-i\chi''(\omega))d\omega\\&=\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}[\chi'(\omega)\cos\omega t+\chi''(\omega)\sin\omega t]d\omega\end{aligned} \tag{44.15}$$

いま因果律の条件から$t<0$で磁化が0でなければならないことがわかる．

$$\int_0^{\infty}[\chi'(\omega)\cos\omega t+\chi''(\omega)\sin\omega t]d\omega=0,\quad t<0$$

これから$t>0$では

$$\int_0^{\infty}\chi'(\omega)\cos\omega t d\omega=\int_0^{\infty}\chi''(\omega)\sin\omega t d\omega \tag{44.16}$$

でなければならない．

ここで

$$f(t)=(2/\pi)^{1/2}\int_0^{\infty}\chi'(\omega)\cos\omega t d\omega \tag{44.17}$$

と定義すると，フーリエの余弦変換 (27.5) から

$$\chi'(\omega)=(2/\pi)^{1/2}\int_0^\infty f(t)\cos\omega t dt \tag{44.18}$$

または (44.16) をもちいて

$$\chi'(\omega)=(2/\pi)\int_0^\infty\int_0^\infty \chi''(u)\sin ut\cos\omega t dt du \tag{44.19}$$

を得る．つぎの積分を考える．

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \sin ut\cos\omega t dt&=\frac{1}{2}\int_0^\infty[\sin(u+\omega)t+\sin(u-\omega)t]dt\\&=-\frac{1}{2}\left[\frac{\cos(u+\omega)t}{u+\omega}+\frac{\cos(u-\omega)t}{u-\omega}\right]_0^\infty\\&=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{u+\omega}+\frac{1}{u-\omega}\right)\\&=\frac{u}{u^2-\omega^2}\end{aligned}$$

ここで全ての積分は $\lim_{\rho\to 0}\int_0^\infty e^{-\rho t}[\sin(u+w)t]dt$ などのように扱わなければならない．そうすると積分の上限の値での収束が保証される．これから

$$\chi'(\omega)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{u\chi''(u)}{u^2-\omega^2}du \tag{44.20}$$

同様に相補的な結果として

$$\chi''(\omega)=-\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\chi'(u)}{u^2-\omega^2}du \tag{44.21}$$

が得られる．$\chi'(\omega)$ の定数（振動数によらない）部分は $\chi''(\omega)$ に寄与しない——そのような寄与は因果律から必要ではない．いま $\chi'(\infty)$ は $\chi'(\omega)$ の振動数によらない部分とみられるから (44.20) と (44.21) において $\chi'(\omega)$ と表わしたところは実際は $\chi'(\omega)-\chi'(\infty)$ を意味することは明らかである．こうして次の関係がえられる．

$$\boxed{\begin{aligned}\chi'(\omega)-\chi'(\infty)&=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{u\chi''(u)}{u^2-\omega^2}du\\ \chi''(\omega)&=-\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\chi'(u)-\chi'(\infty)}{u^2-\omega^2}du\end{aligned}} \tag{44.22}$$

これがクラマース-クローニヒの関係式である．もっと完全な議論は適当な文献にあるが，そこでは $\chi''(\infty)=0$ になること†または被積分関数が特異点をもつ場合には積分の主値をとるべきことが示されている．いずれにせよ $\chi''(\infty)$ という極限値は (44.22) から明らかである．

問題 44.1 $\chi'(\omega)=\dfrac{1}{1+\omega^2\tau^2}$ のとき $\chi''(\omega)$ を求めよ．

---

†[訳注] これはフーリエ変換の性質である．

参考文献
H.A. Kramers, Atti congr. intern. fis. Como **2**, 545 (1927)
R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926)
J.R. MacDonald and M.K. Brachman, Revs. Mod. Phys. **28**, 393 (1956)
H. フレーリッヒ（永宮，中井訳），誘電体論，物理学叢書，吉岡書店
斉藤信彦，高分子物理学，裳華房，(1967) 第7章

45　希薄気体の法則

ここでは分子の平均自由行路が容器の大きさよりもずっと大きいような圧力の低いクヌーセン (Knudsen) 領域について取り扱う．このような圧力のところでの気体のふるまいを知ることは高真空装置の設計に重要である．

穴からの分子の流れ　クヌーセン領域では気体分子の流出の速度を求めるのに流体力学における流れの問題を解く必要はない．単位時間に単位面積に衝突する分子の数 ν を求めさえすればよい．N を単位体積当りの分子数，$\overline{|v|}$ を気体分子の平均速さとすれば

$$\nu=\frac{1}{4}N\overline{|v|} \tag{45.1}$$

がわかる．(45.1) を証明するのに N 個の分子を含む単位立方体を考える．各分子は立方体の $+x$ 面に単位時間当り $\overline{|v_x|}/2$ 回衝突する．そこで単位時間に $N\overline{|v_x|}/2$ 個の分子が単位面積に衝突する．

$\overline{|v_x|}$ を $\overline{|v|}$ を用いて表わさなければならない．ところが $v_x=v\cos\theta$ なので，半球上での $\cos\theta$ の平均値を求める必要がある．

$$\overline{\cos\theta}=\frac{2\pi\int_0^{\pi/2}\cos\theta\sin\theta d\theta}{2\pi\int_0^{\pi/2}\sin\theta d\theta}=\frac{1}{2} \tag{45.2}$$

それゆえ $\overline{|v_x|}=\frac{1}{2}\overline{|v|}$ になるので

$$\nu=\frac{1}{4}N\overline{|v|}$$

で表わせる．速度のマックスウェル分布では

$$\overline{|v|}=(8kT/\pi M)^{1/2} \tag{45.3}$$

単位の圧力の下の気体の密度を用いてこの結果を表わすと便利である．この密度を ρ_1 で記す．完全気体では，N を単位体積当りの分子数とすると

$$pV=NVkT \tag{45.4}$$

密度は

$$NM=pM/kT \tag{45.5}$$

であるから

$$\rho_1=NM/p=M/kT \tag{45.6}$$

これを用いると

$$\nu=\frac{p\rho_1}{4M}\left(\frac{8kT}{\pi M}\right)^{1/2}=\frac{p}{M}\left(\frac{\rho_1}{2\pi}\right)^{1/2} \tag{45.7}$$

温度による流出　クヌーセン領域の圧力のとき2つの容器を結合させたとする．1つの容器は p_1, T_1 とし他の容器は p_2, T_2 とする．この場合に容器の間の正味の流れが0になる条件は $\nu(1\to2)=\nu(2\to1)$，すなわち

$$p_1{}^2\rho_1(1)=p_2{}^2\rho_1(2) \tag{45.8}$$

で表わされ，この条件から

$$\frac{p_1{}^2}{T_1}=\frac{p_2{}^2}{T_2} \tag{45.9}$$

が得られる．$p_1=p_2$ であっても，気体は温度の低い方の容器から高い方へ流れる．

$T_1=T_2$ のときに穴からの流出の速度　高真空の物理を扱う場合には気体の流れを測るのに，単位時間の流出量を単位の圧力の下で測った気体の体積 q を用いるのが便利である．

φ を単位時間当りに流出する分子数としよう．V_1 を単位の圧力のときの分子当りの体積とすると

$$V_1=M/\rho_1$$

であって，(45.6) から

$$q=\varphi M/\rho_1=\varphi kT \tag{45.10}$$

(45.7) と (45.10) から，等温における流れについては

$$q=\frac{A}{(2\pi\rho_1)^{1/2}}(p_2-p_1) \tag{45.11}$$

ここで A は穴の断面積である．

長さ l，直径 d の長い管の中の流れ　管の内壁に分子が衝突したときには，分子はすべての方向に再び放出されると仮定しよう．すなわち表面での反射は散漫であると仮定する．この場合には管に正味の運動量が与えられるので運動量を供給する圧力差を与えねばならない．

壁に衝突する前の気体分子の速度の壁に平行な成分を u とする．単位時間に壁に与えられる運動量を計算するために壁との衝突ごとに $M\bar{u}$ の運動量が与えられると近似する．管に沿っての粒子の流れは穴の断面積を A とすると $NA\bar{u}$ である．粒子が壁に衝突する割合は (45.7) から

$$\frac{p}{M}\left(\frac{\rho_1}{2\pi}\right)^{1/2}\pi ld$$

なので，与えられる運動量は

$$\frac{p}{M}\left(\frac{\rho_1}{2\pi}\right)^{1/2}\pi ldM\bar{u}=A\varDelta p \tag{45.12}$$

ここで $\varDelta p$ は圧力差とする．これから

$$\bar{u}=\frac{\varDelta p}{p}\left(\frac{2\pi}{\rho_1}\right)^{1/2}\frac{A}{\pi ld} \tag{45.13}$$

単位時間の粒子の流れは

$$\varphi=NA^2\left(\frac{2\pi}{\rho_1}\right)^{1/2}\frac{1}{\pi ld}\frac{\varDelta p}{p} \tag{45.14}$$

であり，$p=NkT$ と $q=\varphi kT$ の関係を用いれば

$$q=\frac{\pi}{16}\frac{d^3}{l}\left(\frac{2\pi}{\rho_1}\right)^{1/2}\varDelta p \tag{45.15}$$

平均をもっと注意深く計算した場合の正しい結果は (45.15) の $\pi/16$ を 1/6 で置き換えただけ異なる．これは答えにはほとんど影響を及ぼさない．

ポンプの排気速度 ポンプの排気速度 S は排気をする体積に圧力の減少の相対的な割合を掛けたもので定義する．

$$S=-\frac{V}{p}\frac{dp}{dt}=-\frac{1}{p}\frac{d(pV)}{dt} \tag{45.16}$$

接続のインピーダンスというのはオームの法則と同様に

$$Z_T=\frac{\varDelta p}{q} \tag{45.17}$$

で定義される．インピーダンスの逆数

$$S_T=\frac{1}{Z_T} \tag{45.18}$$

を管の排気速度という．

定理 排気速度 S_1 の真空ポンプに速度 S_T の管を接続したときにはもっと遅い速度 S_2 のポンプと同じになる．ここで

$$\frac{1}{S_2}=\frac{1}{S_1}+\frac{1}{S_T} \tag{45.19}$$

である．

証明 まず

$$pS=-\frac{d(pV)}{dt}=-kT\frac{d(NV)}{dt}=kT\varphi=q$$

であるから

$$p_1S_1=q \qquad p_2S_2=q \tag{45.20}$$

になることに注意すれば，

$$q=\frac{p_2-p_1}{Z_T}=\frac{q}{Z_T}\left(\frac{1}{S_2}-\frac{1}{S_1}\right) \tag{45.21}$$

から

$$Z_T+\frac{1}{S_1}=\frac{1}{S_2}=\frac{1}{S_T}+\frac{1}{S_1} \tag{45.22}$$

になる.

問題 45.1 20°C の空気に対して長さ l(cm), 内径 d(cm) の管の排気速度（リットル/秒）は近似として

$$S_T \cong \frac{12d^3}{l+\left(\frac{4}{3}\right)d}$$

であることを示せ. ここで有限な長さの管の末端の効果を取り入れるために両端は管に直列につながっている穴の半分の大きさであるとした.

問題 45.2 直径が 1 mm で長さが 4 mm の円筒の管で一端の圧力を 10^{-4}mmHg に保ちたいとおもう. 管の他端は大気に接している. このときの必要な排気速度を求めよ.

参考文献

M. Knudsen, Kinetic theory of gases, Methuen, London, (1946)
L. Loeb, Kinetic theory of gases, McGraw-Hill, (1934)

付　　録

A 鞍 点 法

フェルミ-ディラックやボース-アインシュタイン分布関数を導くのに大きなカノニカル集合を用いた．これはまたカノニカル集合からも Darwin と Fowler によって提案された鞍点法（method of steepest descent）を用いて導くことができる．はじめに数学的な方法を簡単に議論し，次に例としてフェルミ-ディラック問題に応用することにする．

まず積分

$$\mathcal{G}=\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{f(z)^N}{z^M}dz \tag{A.1}$$

を考える．ここで N, M は非常に大きな整数，$f(z)$ は z の単調増加な解析関数で $f(0)=1$ である．積分は複素平面上 $f(z)$ の収束半径内で原点の周りの閉じた経路に沿って行われる．原点から実軸の正の方向に行くにつれて $1/z^M$ は正の無限大の値から急に単調減少する．また $f(z)^M$ は $z=0$ で1から単調に増加する．

いまわれわれが関心をもっている問題では被積分関数 $f(z)^N/z^M$ が実軸上で1つの極小値をとり N, M が大きな数なのでこの極小値は非常に急だと仮定することができる．極小値の位置を z_0 とする．被積分関数は解析的なので，極小点は絶対ではなく1つの鞍点である．被積分関数は実軸に沿って z_0 から離れるにつれて急速に小さくなる．

実軸上の正の側で

$$e^{g(z)}=f(z)^N/z^M \tag{A.2}$$

とおく．極小点 z_0 は

$$g'(z_0)=-\frac{M}{z_0}+N\frac{f'(z_0)}{f(z_0)}=0 \tag{A.3}$$

で決まる．この点では

$$g''(z_0)=\frac{M}{{z_0}^2}+N\left(\frac{f''(z_0)}{f(z_0)}-\frac{f'(z_0)^2}{f(z_0)^2}\right) \tag{A.4}$$

である．$z=z_0$ の近くで z の虚数部の非常にわずかな増分 iy に対して，被積分関数は

$$z_0^{-M}f(z_0)^N\ \exp\left\{-\frac{1}{2}y^2g''(z_0)\right\} \tag{A.5}$$

になる．$g''(z_0)$ が充分に大きいとすると

$$\mathcal{G}\cong\frac{1}{2\pi i}z_0^{-M}f(z_0)^N\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{2}y^2g''(z_0)\right\}idy$$

$$=z_0^{-M}f(z_0)^N[2\pi g''(z_0)]^{-1/2} \tag{A.6}$$

これが求める結果であるがこの方法が定量的にも正しいかどうかは調べる必要がある．

ここでフェルミ-ディラック分布の問題を考える．(19.1) から (19.6) までの式でN個の粒子についてのカノニカル集合に対する普通の分配関数を求めるには

$$Z'=\prod_i(1+z_i),\qquad z_i=e^{-\epsilon_i/\tau} \tag{A.7}$$

からすべての z_i についてN次の整次項をとり出せばよい．こういう手続によってN個の状態が占有されていることが保証されている．求める項は留数の方法から得られる．

$$f(\zeta)=\prod_i(1+\zeta z_i) \tag{A.8}$$

とすると，求める分配関数は

$$Z=\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{f(\zeta)}{\zeta^{N+1}}d\zeta \tag{A.9}$$

で表わされる．ここで積分路は原点にある特異点だけを囲むようにする．

(A.9) を鞍点法で計算する．

$$e^{g(\zeta)}=f(\zeta)/\zeta^{N+1} \tag{A.10}$$

とおくと，(A.6) を用いて

$$\log Z=-(N+1)\log\zeta+\log f(\zeta)-\frac{1}{2}\log\,[2\pi g''(\zeta)]$$

Nを充分に大きいとすると $\log(2\pi g''(\zeta))$ の項を落せる．またNと比べて1の項もまた落せる．(A.3) からζを決めると

$$-\frac{N}{\zeta}+\sum_i\frac{z_i}{1+\zeta z_i}=0$$

または

$$N=\sum_i\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{\epsilon_i/\tau}+1}$$

それゆえ $1/\zeta$ は19節で大きな分配関数を用いてフェルミ-ディラック分布を導いたときの $e^{-\mu/\tau}$ の役割をする．

参考文献

E．シュレーディンガー，湯川秀樹監修，シュレーディンガー選集2，統計熱力学，共立出版，1974

伏見康治，量子統計力学，共立共版，(1967) A.3.2節

B　ディリクレの不連続因子

ディリクレ (Dirichlet) の不連続因子は確率分布を含む問題で広く用いられている数学手段である．ディリクレ因子は Chandrasekhar によって議論された様に一般的な酔歩の問題を取り扱うのに有力な方法であるマルコフ過程の理論の基礎を与えている．ここでは

簡単な例として Margenau が議論したスペクトル線への圧力の影響の問題を考えてみる．先ずディリクレ因子を導入する．

関数

$$f(x)=1,\quad x_0-\delta<x<x_0+\delta \qquad f(x)=0\quad \text{この範囲以外} \tag{B.1}$$

の積分表示を求める．フーリエの積分定理（27.1）を用いると，

$$f(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}du\int_{-\infty}^{\infty}f(t)e^{iu(t-x)}dt \tag{B.2}$$

（B.2）の $f(t)$ に（B.1）を代入し t についての積分をすると次の式がえられる．

$$f(x)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}du\frac{\sin u\delta}{u}e^{iu(x_0-x)} \tag{B.3}$$

これがディリクレの不連続因子である．

この方法を用いた特別な例をのべよう．1つの光学的に活性のある原子を考え，それが異種の原子の気体の中に混っているとする．この異種の原子は定常的な摂動の原因となると仮定する．定常的な摂動原子 i が光活性原子から距離 r_i のところにあると，その吸収スペクトルを

$$\varDelta\nu_i=\alpha/r_i^6 \tag{B.4}$$

だけシフトすると仮定する．n 個の異種原子は体積 V の中に無秩序に分布している．すべての振動数を圧力が0のときの位置から測ることにすると ν の振動数で $d\nu$ の幅にある光の吸収強度は，比例因子を除くと，次の量

$$\sum_{i=1}^{n}\varDelta\nu_i=\alpha\sum_{i=1}^{n}(1/r_i)^6 \tag{B.5}$$

がこの振動数幅に入る確率に等しい．すなわち

$$I(\nu)d\nu=(4\pi/V)^n\int dr_1\cdots dr_n r_1^2 r_2^2\cdots r_n^2 \tag{B.6}$$

で，積分の範囲は

$$\nu-\frac{d\nu}{2}<\sum_{r=1}^{n}\left(\frac{\alpha}{r_i^6}\right)<\nu+\frac{d\nu}{2} \tag{B.7}$$

を満たす r の領域である．積分範囲についてのこの制限を直接に取り扱うのは非常に難しい．しかし（B.7）の範囲では1をその外では0の値をもったディリクリ因子を導入すればすべての r について積分を行うことができる．こうすると（B.6）は

$$I(\nu)d\nu=\frac{1}{\pi}\left(\frac{4\pi}{V}\right)^n\int dr_1\cdots dr_n r_1^2\cdots r_n^2\int_{-\infty}^{\infty}du\frac{\sin\left(\frac{1}{2}ud\nu\right)}{u}e^{-i\nu u+i\alpha u\Sigma(1/r_i^6)} \tag{B.8}$$

となり，r についての積分は体積 V にわたって取られる．こうすれば r についての積分を非常に簡単にすることができる．$d\nu\to 0$ とすると $\sin\left(\frac{1}{2}ud\nu\right)/u\to d\nu/2$ であるから

$$I(\nu)=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{4\pi}{V}\right)^n\int_{-\infty}^{\infty}due^{-i\nu u}\left\{\int e^{i\alpha u/r^6}r^2dr\right\}^n \tag{B.9}$$

ここで $4\pi R^3/3=V$ とし

$$V'=\int_0^R(1-e^{i\alpha u/r^6})r^2dr \qquad (B.10)$$

と表わすことにする．V と n が増加するときに $n_1=n/V$ が一定になる様に極限をとると

$$\lim_{n\to\infty}(1-4\pi n_1 V'/n)^n=e^{-4\pi n_1 V'} \qquad (B.11)$$

であるから

$$I(\nu)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}du\,e^{-i\nu u}e^{-4\pi n_1 V'(u)} \qquad (B.12)$$

V' を直接積分すると

$$V'(u)=\frac{(2\pi\alpha u)^{1/2}}{6}(1-i) \qquad (B.13)$$

それゆえ，最終的に次式が得られる．

$$I(\nu)=\xi\nu^{-3/2}e^{-\pi\xi^2/\nu} \qquad \xi=2\pi\alpha^{1/2}n_1/3 \qquad (B.14)$$

参考文献

S. Chandrasekhar, Revs. Mod. Phys. **15**, 1 (1943)
H. Margenau, Phys. Rev. **48**, 755 (1935)

C　電子計算機による分子力学の問題の解

最近になって高速電子計算機を使って相互作用している多くの粒子の運動についての興味ある有用な情報がえられることが示されてきた．ここではそのうちの Alder と Wainwright† によって行われた研究について述べる．彼等の結果は平衡への接近を非常に明確に示している．

彼等の仕事の大部分は立方体の箱に入れられた 100 個の剛球についての運動を正確に取り扱っている．周期的な境界条件が用いられている．すなわち立方体の箱の中の系はすべての側面を他の同等な箱で囲まれているとする．それゆえ，ある粒子が真中の箱から外に飛び出るときには反対の面から他の粒子が入ってくることになる．すでに扱われた問題のいくつかを簡単に述べるだけにするが，今後同様な方法でもっと多くの非平衡の問題や輸送，平衡の問題が取り扱われると期待される．

もっとも多く用いられた初期条件としてはすべての粒子が同じ速度でランダムな方向をもっている場合である．剛体球の最密充てんの時の体積の 14.14 倍の体積の箱の 中に 100

† B.J. Alder and T. Wainwright, in Transport processes in statistical mechanics, ed. I. Prigogine, 1958, Interscience, p. 97.

〔訳注〕 なお最近の計算機による研究については，例えば戸田，松田，樋渡，和達，液体の構造と性質，岩波書店，(1976) 第 5 章をみよ．

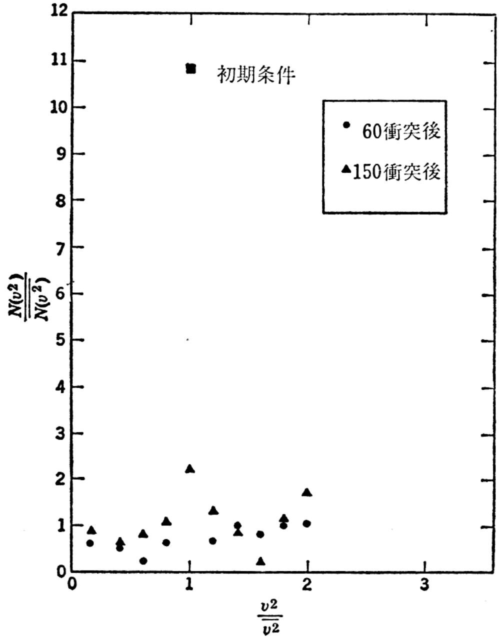


図 C.1 100個の剛体球の系が初め一様な速度分布をもつときのマックスウェル-ボルツマン分布への接近

個の剛体球がある場合の速度分布がマックスウェル分布に近づく様子が図C.1に示されている．図には平均エネルギーで割ったエネルギーを横軸にとって，与えられたエネルギー（または速度の2乗）をもつ粒子数を平衡におけるそのエネルギーの粒子数でわったものを縦軸にとってある．すなわち，図は平衡では1のところで水平に引いた線が系を記述するように規格化されている．初めにはすべての粒子が四角で示されているようにエネルギーの1のところにある．60回衝突した後の分布が丸で，150回衝突後の分布が三角形で示されている．系の全体が150回衝突したときにはおのおのの粒子は平均として3回の衝突をしていることになる．150回の衝突を行なった後すぐでは運動エネルギーについてはまだ大きなゆらぎがあるけれども大体平衡に達している．後の図で示すが，H関数についてはそれほどゆらぎがなく，約150回の衝突後ではまた平衡値になっている．これから剛体球においては粒子あたり平均約3回の衝突だけで平衡における速度分布が得られる．これはおどろくほど速いがボルツマン方程式の解析的な解とも良く一致している．

図C.2では最密充てんの32倍に相当する体積のとき中心のエネルギーのピークの減少の様子を100個の粒子系とボルツマン方程式の解との直接の比較を示している．100個の

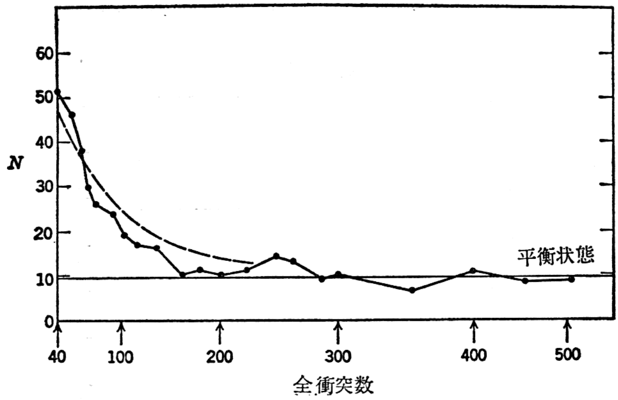


図 C. 2　100 個の粒子系について初期速度のある間隔にあった粒子の数の変化を全衝突回数の関数として表わしたもの

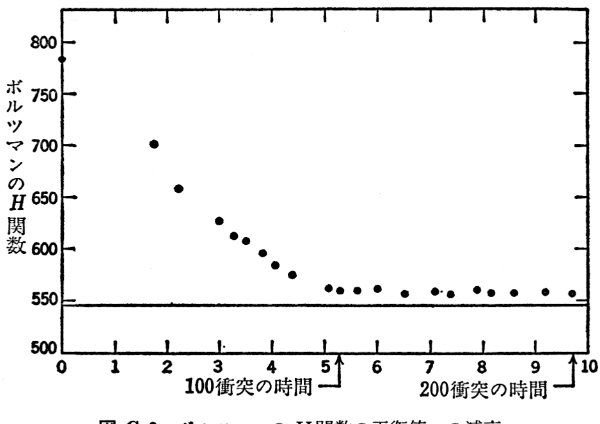


図 C. 3　ボルツマンの H 関数の平衡値への減衰

粒子系では分布の最高値がボルツマン方程式で解いた場合の初期条件の最高値と大体同じ値になるような 40 回の衝突後から始められている．減少の様子は非常に良く一致する．

いったん速度分布が決まれば，H関数は容易に求められる

$$H=\int f(v)\log f(v)dv=\sum_{i=1}^{N}n_i(v^2)\log\frac{n_i(v^2)}{4\pi v_i{}^2\Delta v_i} \qquad (\mathrm{C.1})$$

ここで $n_i(v^2)$ は速度の 2 乗が v^2 で Δv_i の幅にある粒子の数とする．100 個の剛体球が最密充てんの 14. 14 倍の体積にあるときどの粒子も速度の 2 乗が同一の値をもつという初期条件から始めたときに H 関数が急速な単調減少を示す様子が図 C. 3 に示されている．

図C.3の横の線は平衡値 (544.6) をここで使った任意尺度で示したものである．すなわち式(C.1) にマックスウェルーボルツマン速度分布を代入して計算したときのHの値を表わしている．100 個の粒子系で計算したHが平衡値よりわずかに高いところにある理由は高いエネルギーをもった粒子が存在しないことで説明することができる．すなわち，平衡における分布をマックスウェルーボルツマン分布の平均値より 4, 5 倍のところで高エネルギーのすそを切ったものと仮定すれば，H関数は図で見出される値よりも少し異なることがわかる．平均約 2 回の衝突時間でH関数は急速に平衡値をとることがわかる．

D　ビリアル定理

ビリアル定理は不完全気体の性質を扱うより初等的方法に関連して特に興味がある．最近のもっと進んだ方法については，ter Haar の著書を参照されたい．

x, y, z を分子の中心の座標とし，また X, Y, Z を分子に働く力 $\boldsymbol{F}$ の成分を示すとする．そのときには

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=X \qquad m\frac{d^2y}{dt^2}=Y \qquad m\frac{d^2z}{dt^2}=Z \tag{D.1}$$

31 節でやったようにすれば

$$\frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=\frac{1}{4}m\frac{d^2}{dt^2}(x^2)-\frac{1}{2}Xx \tag{D.2}$$

他の成分についても同様になる．これを加えれば，分子の運動エネルギーについて

$$\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{4}m\frac{d^2}{dt^2}(r^2)-\frac{1}{2}\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{r} \tag{D.3}$$

で表わせる．いま気体のすべての分子について和をとり，それの長時間Tの平均を求める．$d^2(r^2)/dt^2$ の項は平均をとると 0 になる．これは積分をすると

$$\frac{1}{T}\int_0^T\sum\frac{d^2}{dt^2}(r^2)dt=\frac{1}{T}\left[\sum\frac{d}{dt}r^2\right]_0^T \tag{D.4}$$

であるが，括弧の中の式は 0 とTで同じ位の大きさであるからである．これから

$$\frac{1}{2}\overline{\sum mv^2}=-\frac{1}{2}\overline{\sum\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{D.5}$$

この右辺の式を粒子に働く力のビリアルといわれる．この方程式がビリアル定理として知られているものである．

ビリアルは 2 つの部分から成る，1 つは容器の壁によるもので，もう 1 つは分子間力によるものである．壁の寄与は簡単に計算できる．気体が 1 辺 L の立方体で体積 $V=L^3$ の中に閉じ込められているとする．圧力が p ならば，$x=L$ の面での $\sum X$ の値は $-pL^2$ でありまた $\sum Xx$ の値は $-pV$ となる．一方 $x=0$ では $\sum Xx$ は 0 である．他の面についても同様になるから，壁だけからの寄与は

$$-\frac{1}{2}\overline{\sum \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{r}}=\frac{3}{2}pV \tag{D.6}$$

となる．(D.5) からN個の分子からなる完全気体については

$$pV=\frac{1}{3}Nm\overline{v^2} \tag{D.7}$$

というふつうの結果を得る．

いま2つの分子間に互いに力 $f(r)$ が働く場合を考える．この力についてのビリアルを計算すると $-\frac{1}{2}\sum f(r)r$ となる．和はすべての分子対についてとる．このときにはビリアル定理は

$$\frac{1}{2}Nm\overline{v^2}=\frac{3}{2}pV-\frac{1}{2}\sum rf(r) \tag{D.8}$$

で表わされる．

そこですべての分子対についての和 $\sum rf(r)$ を計算しよう．分子対の数は $N(N-1)/2 \cong N^2/2$ である．分子が完全にランダムな状態にあるとすれば，分子間の距離が r で dr の幅にある分子対の数は $N^2 4\pi r^2 dr/2V$ で与えられる．しかしカノニカル集合 $e^{-E(r)/\tau}$ にしたがって分子を分布させなければならない．ここで

$$E(r)=\int_r^\infty f(r)dr$$

この場合には r だけ離れた分子対の数は

$$\frac{2\pi N^2 r^2}{V}e^{-E(r)/\tau}dr$$

力が平均分子間距離に比べて短かい距離に働くとすれば，体積の1次の位までなら規格化をやり直さないでよい．こうして

$$-\frac{1}{2}\sum rf(r)\cong-\int_0^\infty\frac{\pi N^2 r^3}{V}f(r)e^{-E(r)/\tau}dr \tag{D.9}$$

が得られる．

参考文献

戸田盛和，久保亮五編，統計物理学，岩波講座現代物理学の基礎6．岩波書店（1972）§1.2

一般的な参考書

1 R. Becker, Theorie der Wärme, Springer, Berlin, (1955)

2 L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, J.A. Barth, Leipzig, (1896-98) 2V.

3 R.H. Fowler, Statistical mechanics (第2版), Cambridge University Press, (1936)

4 R.H. Fowler and E.A. Guggenheim, Statistical thermodynamics, Macmillan, New York (1939)

5 J.W. Gibbs, Elementary principles in statistical mechanics, V. 2, Pt. 1 of the Collected works of J. Willard Gibbs, Longmans, Green, New York, 1931 (1928).

6 D. テル・ハール著, 田中友安・池田和義・戸田盛和・小口武彦・高野文彦訳・熱統計学 I, II, みすず書房, (1960) (1964)
(D. ter Haar, Elements of statistical mechanics, Rinehart, New York, 1954).

7 A. ヒンチン, 河野繁雄訳; 統計力学の数学的基礎, 東京図書, (1971) (A. Khintchine, Mathematical foundations of statistical mechanics, Dover, New York, 1949).

8 L.D. ランダウ・E. リフシッツ著, 小林秋男・小川岩雄・富永五郎・浜田達二・横田伊佐秋訳; 統計物理学, 上下, 岩波書店, (1966) (L.D. Landau and E. Lifshitz, Statistical physics, Clarendon Press, Oxford, 1938).

9 H.A. Lorentz, Thermodynamics, V. II of Lectures on theoretical physics, Macmillan, London, (1927-1931)

10 J.E. Mayer and M.G. Mayer, Statistical mechanics, Wiley, New York, (1940)

11 G. ラシブルック著, 久保昌二・木下達彦訳; 統計力学, 理論と応用のてびき, 白水社, (1964) (G. Rushbrooke, Introduction to statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1949).

12 L. シッフ著, 井上健訳; 新版量子力学, 上下, 吉岡書店, (1971) (L.I. Schiff, Quantum mechanics, McGraw-Hill, New York, 1949).

13 E. シュレーディンガー著, 湯川秀樹監修; シュレーディンガー選集 2, 統計熱力

学，共立出版，(1974) (E. Schrödinger, Statistical thermodynamics (第2版), Cambridge University Press, 1952).

14 R.C. Tolman, The principles of statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, (1938)

この著者 Kittel 教授は上記14冊をアルファベッド順にあげてあるが，現在ではあげるべき適当な参考書はもっと多い．ここでは主として日本語で出版されているものについていくつかの補充をしておこう．

統計力学は熱力学と密接に関わっている．論理的な構造がちがうので一冊の本の中でも別々に取扱われることが多い．

15 原島鮮，熱力学・統計力学，培風館，(1966)

16 久保亮五編，大学演習熱学・統計力学，裳華房，(1961)

17 A．ゾンマーフェルト著，大野鑑子訳；熱力学および統計力学（ゾンマーフェルト理論物理学講座（5））講談社，(1969) (A. Sommerfeld, Thermodynamics and statistical mechanics, Academic Press, 1956).

この3冊は熱力学の部分が別になっている．16は学習した知識の整理に都合がよく，問題を難易3段階にわけて解答が与えられている．

18 中村伝，統計力学（岩波全書），岩波書店，(1967)

は第1章が熱力学のまとめになっている．

19 F．マンドル著，和田八三久他訳；統計物理学Ⅰ，Ⅱ（マンチェスター物理学シリーズ），共立出版 (1975) (1976) (F. Mandl, Statistical physics, John Wiley & Sons, 1969)

第1～第5章は熱力学の基本法則と，常磁性系，理想気体への応用を，第8章は相平衡の熱力学を取扱っている．熱力学に統計力学的な考えを少しずつ入れて行くところに特長がある（後出の31も同じ）．8の Landau–Lifschitz 本には熱力学自身や熱力学的取扱いが随所にみられる．現象論を得意とする Landau の物理の特質がよくあらわれているが，この本は必ずしも初学者向きではない．

統計力学の初歩や分子運動の統計的処理をていねいに解説しているものは

20 R．ガーネイ著，山本常信訳；統計力学序論，吉岡書店 (1957) (R.W. Gurney, Introduction to statistical mechanics, McGraw–Hill, 1949).

21 F．ライフ著，久保亮五監訳；統計物理学，上下（バークレー物理学コース5)，丸善，(1970) (F. Reif, Statistical physics, Berkeley Physics course vol. 5, McGraw–Hill, 1964)

である．前述の 1, 11, 13, 15, 16, 17, 18, 19 は何れも標準的な教科書であるが，そのほか

22 久保亮五，統計力学（共立全書），共立出版，(1971)

23 池田和義，統計熱力学，共立出版，(1975)

24 桂重俊，統計力学，広川書店，(1969)

25 広池和夫，統計力学，サイエンス社，(1976)

をあげよう．13 の Schrödinger の本は簡潔で明快な本である．24 は協力現象に特長がある．25 には小さい本ながら，不完全気体や液体への応用もある． また 10 は不完全気体の取り扱いにくわしい．相転移に関する議論はこの Kittel の本ではすべて省かれているから，24 のほか次にあげる 26～29, 33 なども参考になるだろう．

26 伏見康治編，量子統計力学（第 2 版），共立出版，(1967)

は相互作用のある体系（不完全気体，Ising モデル）の理論などの叙述が独得であるが，Darwin-Fowler の方法（3.4.）の一般化は 7 の Khinchin の立場と共通している．

27 G.H. ワニアー著，西川恭治・川村清訳；統計物理学 I，II，紀伊国屋書店，(1974) 1975. (G.H. Wannier, Statistical physics, John Wiley & Sons, 1966)

にも磁性の統計理論がある．また導体や半導体の問題，気体中の荷電粒子の問題も取扱われている．磁性体の統計理論では

28 小口武彦，磁性体の統計理論（物理学選集（12）），裳華房，(1970)

29 H.E. スタンリー著，松野孝一郎訳；相転移と臨界現象，東京図書， 1975 (H.E. Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena, Clarendon, 1971).

29は相転移や臨界現象の統計力学の比較的新しい取り扱いを解説している．6 の ter Haar の本は原子核物理や元素の記源，ゴム弾性論などへの応用も含んでいるが，文献の解説や細字でかかれている部分に面白い記述がある．これらは何れも Kittel 教授のこの本より程度が高い．

30 C．キッテル著，山下次郎・福地充訳；キッテル熱物理学，丸善，1971 (C. Kittel, Thermal physics, John Wiley & Sons, 1969).

この本はここで訳した本よりもあとで出版されたものであるが，第 2 部，第 3 部はほとんど省かれている．しかし生物学や天体の問題への応用が含まれている．

31 碓井恒丸，長岡洋介，熱学 I，II，朝倉書店，(1967)

には不可逆過程の熱力学や気体運動論も含まれ，問題には物性物理の具体例が多く，解もついていて親切である．

32 市村浩，統計力学（基礎物理学選集（10）），裳華房，(1971)

には線形応答理論の解説がある．線形応答理論やグリーン関数の応用のくわしい解説は

33 戸田盛和・久保亮五編，統計物理学（岩波講座現代物理学の基礎），岩波書店，(1972)

にある．この本のブラウン運動などの確率過程論は類書にみないものである．相転移の章もある．

34 阿部竜蔵，統計力学，東京大学出版会，(1966)

は主としてグリーン関数の方法などの量子統計力学の簡潔な教科書である．古典統計では

不完全気体のキュミュラント展開法が書かれていて，10, 24 と違う方法が与えられている．

ここに訳した本では Kittel 教授はエルゴードの問題では 14 の Tolman や 8 の Landau らと同じ立場をとってあまり深入りしていないが，6, 7 にはエルゴード理論の章がある．この問題の最近の発展についてかかれているものには 33 の最後の章がある．

最近出版されたものとして，

35 D.H. ズバーレフ著，久保亮五監訳，鈴木増雄，山崎義武訳；非平衡統計熱力学(上)，丸善 (1976)，(Д.Н. ЗУБАРЕВ, НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА, 1971)

は線形応答理論にくわしく，

36 F. ライフ著，中崎寿夫，小林祐次訳；統計物理学の基礎 (上)，吉岡書店(1977)，(F. Reif, Fundamentals of statistical and Thermal physics, McGraw-Hill, 1965) は 21 とよく似ているが少し内容が増えている．

問　題　略　解（訳　者）

6.4　問題6.2に示されている方法でもよいがこの種の計算には母関数 $f(x)$ を使うこともできる．

$$f(x)=\sum w(n)x^n=\left[\frac{1}{2}\left(x+\frac{1}{x}\right)\right]^N$$

とすると $\overline{n^2}$，$\overline{n^4}$ は次の式から求められる．

$$\overline{n^2}=\left(x\frac{d}{dx}\right)^2 f(x)\Big|_{x=1} \qquad n^4=\left(x\frac{d}{dx}\right)^4 f(x)\Big|_{x=1}$$

8.3　（a）（8.11）から

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau=\tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau-p$$

この式に（8.16）と（8.17）から得られる次のマックスウェルの関係を使えばよい．

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau=\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V$$

10.1　$I=0$ のときには規格化された対称な波動関数は

$$\psi_0(1,2)=\frac{2}{L}\psi_1(1)\psi_1(2)$$

$$E_0=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2(1^2+1^2)$$

$$\psi_1(1,2)=\frac{2}{L}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(1)\psi_2(2)+\psi_2(1)\psi_1(2))$$

$$E_1=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2(1^2+2^2)$$

$$\psi_2(1,2)=\frac{2}{L}\psi_2(1)\psi_2(2)$$

$$E_2=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2(1^2+2^2)$$

で与えられる．スピン1/2をもつときには対称な波動関数に対しては反対称なスピン関数

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2)-\chi_-(1)\chi_+(2)]$$

反対称な波動関数に対しては対称なスピン関数

$[\chi_+(1)\chi_+(2)]$　または　$[\chi_-(1)\chi_-(2)]$　または

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2)+\chi_-(1)\chi_+(2)]$$

をかければよい.

10.2 (10.19) から第1の系のエントロピーは

$$\sigma_1=\log(2I+1)^N\Delta\Gamma/h^{3N}N!$$

第2の系では

$$\sigma_2=\log(2I+1)^{N_1+N_2}\Delta\Gamma/h^{3N}N_1!\,N_2!$$

である.

11.1 (11.9) 式において $E=0$ のときの熱源のもつエネルギーを E_t とすると

$$E_r=E_t-E+nE,$$

これを (11.10) に代入して

$$\sigma_r=\sigma_r(E_t-(1-n)E)$$

から前の議論と同様にして導かれる.

12.2

$$\sum p_s=1 \qquad \sum E_sp_s=U$$

であるから

$$\sum \delta p_s=0 \qquad \sum E_s\delta p_s=0$$

一方 $\delta\sigma=-\sum\log p_s\delta p_s$ に p_s として (12.23) を入れ，上の2式を考えると $\delta\sigma=0$ となる.

12.4 N 個の格子点に $N-n$ 個の原子を，N 個の格子間位置に n 個の原子を分布させる場合の数は

$$W(n)={}_NC_{N-n\,N}C_n=\left\{\frac{N!}{n!(N-n)!}\right\}^2$$

エネルギーは ϵn，従って Helmholtz の自由エネルギー F は

$$F=\epsilon n-\tau\log W(n)$$

$\partial F/\partial n=0$ から求められる.

13.2 13.3 速度成分が v_x, v_y, v_z で区間 dv_x, dv_y, dv_z にある分子が単位時間に壁 z の軸に垂直な単位表面積に当る衝突数 dN_v は，分布関数 (13.4) と底面積 1 cm^2 で v_z に等しい高さをもった筒体の中の分子数との積

$$dN_v=\frac{N}{V}w(v_x, v_y, v_z)v_zdv_xdv_ydv_z$$

で与えられる．圧力を求めるには衝突による運動量の変化 $2Mv_z$ をかけて $-\infty<v_x<+\infty$, $-\infty<v_y<+\infty$, $-\infty<v_y<\infty$, $0\leq v_z<\infty$ の範囲で積分すればよい.

13.4

$$c=\frac{2}{\pi}\left(\frac{2\pi kT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \overline{c^2}=\frac{3kT}{M} \qquad \overline{c^4}=15\left(\frac{kT}{M}\right)^2$$ を利用せよ.

13.6 (a) カノニカル分布 (11.6) による平均

$$\overline{p\frac{\partial\epsilon}{\partial p}}=A\int p\frac{\partial\epsilon}{\partial p}e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}dpdq$$
$$=A\int p\left(-\tau\frac{\partial}{\partial p}e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}\right)dpdq$$

において p についての部分積分を行なうことで証明される．p の代りに q を使えば $\left(\overline{q\frac{\partial\epsilon}{\partial q}}\right)$ について証明できる．

（b） $\epsilon=\sum_i a_i p_i^2/2$ で表わせば（a）より

$$\frac{1}{2}\overline{ap_i^2}=\frac{1}{2}\overline{p_i\frac{\partial\epsilon}{\partial p_i}}=\frac{1}{2}kT$$

が導かれる．

（c） $p_x\frac{\partial\epsilon}{\partial p_x}=\frac{c^2p_x^2}{\epsilon}$ の関係を用いよ．

14.2 体積 V の中に $\bar{N}$ 個の分子があるときに，この体積中の小部分 v に N 個が含まれる確率は $p=v/V$ として，二項分布

$$f(N)=\frac{\bar{N}!}{N!\,(\bar{N}-N)!}p^N(1-p)^{\bar{N}-N}$$

で与えられる．$V\to\infty, \bar{N}\to\infty$，（$\bar{N}/V\to$一定）の極限では $f(N)\to\frac{1}{N!}(\bar{N})^N e^{-p\bar{N}}$ である．ここで $p\bar{N}=v\left(\frac{\bar{N}}{V}\right)$ は v の中の平均の分子数．

15.1 スピン 1/2 の粒子が磁場Hにおかれたときのエネルギー準位は磁気モーメントを μ とすると，$\mu H, -\mu H$ の 2 つに分かれるから，N個のスピンに対する分配関数は

$$Z_N=(e^{\mu H/\tau}+e^{-\mu H/\tau})^N=[2\cosh(\mu H/\tau)]^N$$

で与えられる．

15.2 体積Vの中のN個の粒子の分配関数 Z_N は，1つの粒子の回転運動の分配関数を Z' とすると

$$Z_N=\frac{1}{N!}[(2\pi m\tau)^{\frac{3}{2}}VZ']^N$$
$$Z'=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}d\theta\int_{-\infty}^{+\infty}dp_\theta\int_{-\infty}^{\infty}dp_\varphi\exp\left[-\frac{1}{2I\tau}\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)+\frac{\mu H\cos\theta}{\tau}\right]$$
$$=(2\pi I\tau)\int_0^{\pi}\exp\left(-\frac{\mu H}{\tau}\cos\theta\right)\sin\theta\,d\theta$$
$$=4\pi I\tau\left(\frac{\tau}{\mu H}\right)\sinh\left(\frac{\mu H}{\tau}\right)$$

ここで m は粒子の質量，I は磁気モーメントを担う粒子の慣性能率，θ, φ は磁気モーメントの H の方向に対する角と，その方位角である．

平均の磁気モーメントは $M=-\frac{\partial}{\partial H}(-\tau\log Z_N)$ から求められる．ボルツマン分布

から θ 方向の密度 $\rho(\theta)$ は

$$\rho(\theta)=\frac{N}{V}\frac{1}{2}\left(\frac{\mu H}{\tau}\right)\frac{1}{\sinh\left(\frac{\mu H}{\tau}\right)}e^{\mu H\cos\theta/\tau}$$

であるから，化学ポテンシャルは

$$\mu=\tau\log\rho(\theta)-\mu H\cos\theta+\text{定数}=-\tau\log\left[\frac{V}{N}\left(\frac{\tau}{\mu H}\right)\sinh\left(\frac{\mu H}{\tau}\right)\right]+\text{定数}$$

となる．この式は次のようにして Z_N からも求められる．

$$\mu=\frac{\partial}{\partial N}(-\tau\log Z_N)$$

H が不均一のときは N/V を局所的な濃度と考える．化学ポテンシャルはどこでも等しいから濃度は $\left(\frac{\tau}{\mu H}\right)\sinh\left(\frac{\mu H}{\tau}\right)$ に比例する．

17.1 原子核のスピンを I とすると $\omega=2I+1$ 個のスピン状態があり，同種の原子から成る2原子分子の合成核スピン関数は $\omega(\omega-1)/2$ 個が反対称 $\omega(\omega+1)/2$ が対称である．D_2 では $I=1,\omega=3$．重水素に対しては全波動関数が対称となるように，回転関数(17.20)，(17.22) を組み合せる．従って，

$$Z=3\sum_{j,\text{奇数}}(2j+1)e^{-j(j+1)\theta_r/\tau}+6\sum_{j,\text{偶数}}(2j+1)e^{-j(j+1)\theta_r/\tau}$$

17.2 オルト水素とパラ水素の平衡のときの分子数の比は

$$\frac{N_0}{N_p}=\frac{3Z_0}{Z_p}$$

高温ではこの比は3，低温では0になる．

18.1 理想的な系では，1つの粒子のエネルギー準位のみを考えてよい．外部変数のゆっくりした変化では，この準位の確率分布はかわらないと考えられる ((12.32) 式をみよ)．s 状態の磁気モーメント（スピンの磁気モーメント）を μ_s，その占有確率 p_s とすると，一粒子による磁化は

$$\mathcal{M}=\sum p_s\mu_s$$

であるが，μ_s は H によらない力学的な量であるから，H の変化に対し $\mathcal{M}$ は変らない．

しかし断熱的に $(dQ=0)H$ を変えると一般に温度は変化するから，U_B は理想的体系で温度のみの関数であっても $dU_B\neq 0$ である．このときは (18.18) に従って $\mathcal{M}$ は変化する．この種の問題は孤立感受率と，断熱感受率の問題に関係する．くわしくは戸田盛和，久保亮五編，統計物理学（岩波講座，現代物理学の基礎6，1972）§10.8(b) をみよ．

18.2 (a) マックスウェルの関係から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H=-\frac{H}{T^2}f'$$

ゆえに

$$S(H,T)-S(0,T)=-\int_0^H\frac{H}{T^2}f'\left(\frac{H}{T}\right)dH=-\int_0^{H/T}xf'(x)dx$$

（b）　$S(H,T)-S(0,T)=-C\int_0^{H/T}xdx=-\frac{C}{2}\left(\frac{H}{T}\right)^2$

18.3　磁化の強さHと磁化$\mathcal{M}$に対応するものは電気系の場合には電場の強さEと電気変位Dである．

18.4　粒子の数をNとし，i番目の粒子の位置および速度を$x_i, y_i, z_i, v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}$とし軌道磁気モーメントの成分を（18.52）に従って

$$\mu_i=\frac{e_i}{2c}(x_i v_{yi}-y_i v_{xi})$$

とかくと

$$M=N\frac{\int\cdots\int(\sum\mu_i)e^{-\mathcal{H}/\tau}dxdydzdp_xdp_ydp_z}{\int\cdots\int e^{-\mathcal{H}/\tau}dxdydzdp_xdp_ydp_z}$$

である．ただしdxなどは$dx_1dx_2\cdots dx_N$，等をあらわす．

（J. H. ヴァンブレック，小谷，神戸訳，物質の電気的分極と磁性．吉岡書店，§24，§25 をみよ）

20.1　$T=0$K では

$$f(\epsilon)=\begin{cases}1 & \epsilon\leq\mu_0\\ 0 & \epsilon>\mu_0\end{cases}$$

であるから

$$E_{\rm kin}=\frac{\int_0^{\mu_0}\epsilon g(\epsilon)d\epsilon}{\int_0^{\mu_0}g(\epsilon)d\epsilon}=\frac{3}{5}\mu_0$$

20.2

（a）　$N=\int_0^{\mu_0}g(\epsilon)d\epsilon=\frac{2}{3}c\mu_0^{\frac{2}{3}}$　　$c=\frac{1}{3\pi^2\hbar^3}(2m)^{\frac{3}{2}}$

（b）　$p=\frac{2}{5}N\mu_0=\frac{1}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{\hbar^2}{m}\right)N^{\frac{5}{3}}$，体積$V$の中に$N_0=NV$個の粒子があるとし，$N_0$個の粒子をふくむ系の$U$を$(N_0, V)$であらわして$p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N_0}$を計算すればよい．

20.3　（a）　電子でみちたバンドのエネルギーU_0は

$$U_0=\sum_{i=1}^{2N}\epsilon_i$$

である．温度をわずかに変えてもバンドの中の電子がギャップをこえて他のバンドに達する確率は非常に小さい．U_0は温度によらないからバンドの中の電子は系の熱的性質には寄与をしない．

（b）　エネルギーϵ，化学ポテンシャルμのフェルミ分布関数を$f(\epsilon,\mu)$とすると，エネルギーは

$$U=\sum_{i=1}^{2N}\epsilon_i f(\epsilon_i,\mu)$$

$2N-N'$ の状態が占められているから

$$2N-N'=\sum_{i=1}^{2N}f(\epsilon_i,\mu)$$

ところが

$$1-f(\epsilon_i,\mu)=1-\frac{1}{e^{(\epsilon_i-\mu)/\tau}+1}=\frac{1}{1+e^{-(\epsilon_i-\mu)/\tau}}=f(-\epsilon_i,-\mu)$$

であるから,

$$U=\sum_{i=1}^{2N}\epsilon_i+\sum_{i=1}^{2N}(-\epsilon_i)f(-\epsilon_i,-\mu)$$

$$N'=\sum_{i=1}^{2N}f(-\epsilon_i,-\mu)$$

U の第1項は定数, 第2項は N' の電子が $-\epsilon_i$ のエネルギー, $-\mu$ の化学ポテンシャルをもっていると解釈できる. バンドの中の電子のぬけた状態は正孔である.

20.4 N, U はそれぞれ

$$N=\int g(\epsilon)\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1}d\epsilon=\tau\int g(\tau x)\frac{dx}{e^{x-y}+1}$$

$$U=\int \epsilon g(\epsilon)\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1}d\epsilon=\tau^2\int xg(\tau x)\frac{dx}{e^{x-y}+1}$$

とかけるから N, U に対する $H(y)$ を $H_1(y), H_2(y)$ とすると,

$$H_1(y)=\int^y \tau g(\tau x)dx=\int^\mu g(\mu)d\mu$$

$$H_2(y)=\int^y \tau^2 xg(\tau x)dx=\int^\mu \mu g(\mu)d\mu$$

(20.15) から

$$N=\left(1+\frac{\pi^2}{6}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)H_1(y)=H_1+\frac{\tau^2\pi^2}{6}\frac{\partial g}{\partial\mu}$$

これを τ で微分すると $\quad 0=\left[g(\mu)+\frac{\tau^2\pi^2}{6}\frac{\partial^2 g}{\partial\mu^2}\right]\frac{\partial\mu}{\partial\tau}+\frac{\tau\pi^2}{3}\frac{\partial g}{\partial\mu}$

$\tau\to 0$ では $\mu\to\mu_0$ として

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\tau}\right)_{\tau\to 0}=-\frac{\tau\pi^2}{3}\frac{g'(\mu_0)}{g(\mu_0)}$$

同様に

$$U=H_2+\frac{\tau\pi^2}{6}\frac{\partial}{\partial\mu}(\mu g(\mu))$$

これから $\frac{\partial U}{\partial\tau}$ をつくり, $\left(\frac{\partial\mu}{\partial\tau}\right)$に対して上の式を入れると

$$\frac{C_v}{k}=\left(\frac{\partial U}{\partial\tau}\right)_{\tau\to 0}=\frac{\tau\pi^2}{3}g(\mu_0)$$

が得られる.

20.5 ボーア磁子を μ_B とするとスピンのエネルギーは $\epsilon \mp \mu_B H$（$-$は上向き，$+$は下向き）であるから磁化は

$$M=\mu_B\int g(\epsilon)[f(\epsilon-\mu_B H)-f(\epsilon+\mu_B H)]d\epsilon$$

$$\cong -2\mu_B{}^2 H\int g(\epsilon)f'(\epsilon)d\epsilon=2\mu_B{}^2 H\int g'(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon$$

低温では $f'(\epsilon)=-\delta(\epsilon-\mu_0)$ (19.24) をみよ．ゆえに $M/H=2\mu_B{}^2 g(\mu_0)$，(20.15) を使えば第3辺の関係から，

$$M/H=2\mu_B{}^2\left(g(\mu)+\frac{\tau^2\pi^2}{6}g''(\mu)+\cdots\right)$$

$\mu(T)$ の T に対する展開式（問題 (20.4) の解をみよ）を使えば

$$M/H=2\mu_B{}^2 g(\mu_0)\left\{1+\frac{\pi^2}{6}\tau^2\left[\frac{g''(\mu_0)}{g(\mu_0)}-\left(\frac{g'(\mu_1)}{g(\mu_0)}\right)^2\right]+\cdots\right\}$$

これをパウリ常磁性という．

21.1 2次元では面積を A とすると，(20.31) に対応する $g(\epsilon)$ は

$$g(\epsilon)d\epsilon=(2I+1)(\pi A/h^2)2Md\epsilon=Cd\epsilon$$

である．従って (21.23) 式で $s=0$ のときを考えればよい．$s=0$ のときはそれに対応する (21.30) の $F(\xi)$ は $\xi=1$ で発散する．このためにアインシュタイン凝縮はおこらない．

22.1 2次元の場合には (22.3) に対応するものは

$$N=L^2\frac{2}{(2\pi)^2}\pi k^2$$

で与えられるから，

$$u(\nu,T)=\frac{4\pi h}{c^2}\,\frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT}-1}$$

$$\frac{U}{L^2}=\frac{4\pi h}{c^2}\left(\frac{kT}{h}\right)^3\int_0^\infty\frac{s^2}{e^s-1}ds=\sigma' T^3$$

ここで $\sigma'=8\pi k^3 s(3)/c^2h^2$ である．

22.2

$$n(\epsilon)=\frac{\sum ne^{-n\epsilon/\tau}}{\sum e^{-n\epsilon/\tau}}=\frac{e^{-\epsilon/\tau}}{1-e^{-\epsilon/\tau}}=\frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{\tau}}-1}$$

22.3 (a) (22.3) に対応するものは $N=V\dfrac{k^3}{2\pi^2}$ であるから，単位体積当り ω と $\omega+d\omega$ の間の基準振動の数は

$$g(\omega)d\omega=\frac{3}{2\pi^2 c_s{}^3}\omega^2 d\omega$$

単位体積当りの基準振動の数は $3N$ 個であるから，最大の基準振動 ω_D は

$$3N=\int_0^{\omega_D}g(\omega)d\omega=\frac{\omega_D{}^3}{2\pi^2 c_s{}^3}\qquad \omega_D=c_s(6\pi^2 N)^{\frac{1}{3}}$$

で与えられる．内部エネルギーは

$$u(\tau)=\frac{9N\hbar}{\omega_D{}^3}\int_0^{\omega_D}d\omega\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau}-1}=\frac{9N\tau^4}{\omega_D{}^3\hbar^3}\int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x-1}dx$$

ここで $x_D=\frac{\hbar\omega_D}{\tau}\equiv\frac{\Theta}{T}$ である．低温で $T\ll\Theta$ のときは，x_D は十分大きいので積分の上限 x_D は ∞ としてよいから

$$u(\tau)=\frac{9N\tau^4}{(\omega_D\hbar)^3}\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}dx=\frac{9N\tau^4}{(\omega_D\hbar)^3}\cdot\frac{\pi^4}{15}$$

従って

$$C_v=\frac{12\pi^4kN}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

（b） $T\gg\Theta$ のときは x_D は充分小さいから $e^x-1\approx x$ としてよい．従って $u(\tau)$ の積分は

$$\int_0^{x_D}dx\frac{x^3}{e^x-1}\simeq\int_0^{x_D}dx\cdot x^2=\frac{x_D{}^3}{3}=\frac{\hbar^3\omega_D{}^3}{3\tau^3}$$

従って

$$U(\tau)\cong3N\tau \qquad C_v\cong3Nk$$

となり（13.17）の結果と一致する．

22.4 （22.3）をつかうと

$$G(\omega)d\omega=\frac{VA^{-\frac{3}{2}}}{2\pi^2}\omega^{\frac{1}{2}}d\omega$$

高振動数側は自由度に合せて ω_c で切断する．

$$C_v=k\frac{\partial}{\partial\tau}\left[\int_0^{\omega_c}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau}-1}G(\omega)d\omega\right]$$

$$=\frac{VA^{-\frac{3}{2}}}{2\pi^2}k\left(\frac{\tau}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\frac{\hbar\omega_c}{\tau}}\frac{x^{\frac{5}{2}}e^x}{(e^x-1)^2}dx$$

低温では積分の上限は ∞ で置き換えられるから，$C_v\propto T^{\frac{3}{2}}$

22.5 （a） 屈折率 n の物質中では（22.11）の c は c/n で置き換えられるから単位体積当りのエネルギーは

$$u=\frac{8\pi^5k^4}{15c^3h^3}n^3T^4\cong7.40\times10^{-15}n^3T^4$$

300K における熱容量への寄与は

$$C_v\sim4\times7.40\times10^{-15}\times(300)^3n^3\sim8\times10^{-7}n^3$$

これを NaCl の値と比べると，0°C の比熱 0.204 cal/g·deg，密度 2.16g/cm³，$n=1.5$ であるから黒体輻射による寄与は $1/10^{13}$ の程度である．（デューロン-プテイの法則によって計算すれば NaCl の比熱は 0.22cal/g·deg.）

（b） 分子量 M，密度 ρ とすると $3R(\rho/M)=4\sigma T^3n^3$ で与えられる．NaCl に対して

は $n=1$ とすれば $T\sim 2.0\times 10^4\mathrm{K}$

22.6 パイオンに対しては π^+, π^0, π^- の3つの電荷の状態があることを考慮すれば，ν で $d\nu$ の幅にあるパイオンの数は（22.6）式から

$$s(\nu)=\frac{3}{2}\cdot\frac{8\pi V}{c^3}\frac{\nu^2}{e^{h\nu/\tau}-1}$$

で与えられる．体積 V にあるパイオンの全数 n は

$$n=\frac{12\pi V}{c^3}\int_0^\infty\frac{\nu^2}{e^{h\nu/\tau}-1}d\nu=\frac{24\pi\zeta(3)\tau^3}{(hc)^3}V=0.366\frac{\tau^3 V}{\hbar^3 c^3}\quad(\zeta(3)=1.202)$$

22.7 光子をフェルミーディラック統計に従うとすると（22.7）は

$$u(\nu,\tau)=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/\tau}+1}$$

で置き換えられ，全エネルギー密度は

$$\frac{U}{V}=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty\frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{\tau}}+1}=\frac{8\pi h}{c^3}\cdot\left(\frac{\tau}{h}\right)^4\int_0^\infty\frac{x^3}{e^x+1}dx$$

$$=\frac{8\pi h}{c^3}\left(\frac{\tau}{h}\right)^4\cdot\frac{7}{4}\cdot\frac{\pi^4}{30}$$

核子-反核子対の計算に対しては核子と反核子には4つの異なった型があり，おのおの2つのスピンの向きをとるから光子の重み2の代りに8をとることに注意する．

23.1 （a） σ_z を対角化する表示では

$$\sigma_x=\begin{bmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{bmatrix}\qquad\sigma_y=\begin{bmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{bmatrix}\qquad\sigma_z=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}$$

である．$\rho=e^{\mu\sigma_z H/\tau}$ の成分は

$$(1|\rho|1)=e^{+\mu H/\tau}$$
$$(-1|\rho|-1)=e^{-\mu H/\tau}\qquad\text{その他は}0$$

（b） σ_x を対角化する表示では σ_z は $\begin{bmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{bmatrix}$ で上の σ_y と同じ形をもつ．$\sigma_y^2=1$ であるから

$$\rho=1+\left(\frac{\mu}{\tau}\right)H\sigma_y+\frac{1}{2!}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)^2H^2\cdot 1+\frac{1}{3!}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)^3H^3\sigma y+\cdots$$

となる．従って

$$(1|\rho|1)=1+\frac{1}{2!}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)^2H^2+\frac{1}{4!}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)^4H^4+\cdots=\cosh\frac{\mu}{\tau}H=(-1|\rho|-1)$$

$$(1|\rho|-1)=+\left(\frac{\mu}{\tau}\right)H(-i)+\frac{1}{3!}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)^3H^3(-i)+\cdots=-i\sinh\mu H/\tau$$

$$(-1|\rho|1)=+\left(\frac{\mu}{\tau}\right)H(i)+\frac{1}{3!}\left(\frac{\mu}{\tau}\right)^3H^3(i)-\cdots=i\sinh\mu H/\tau$$

（c） どちらの表示でも $\overline{\langle\sigma_z\rangle}=\dfrac{\hbar\sigma_z e^{\mu\mathcal{H}/\tau}}{\hbar e^{\mu\mathcal{H}/\tau}}=\tanh(\mu H/\tau)$

23.2

$$\rho=e^{-(\mathcal{H}_0+\eta\mathcal{H}_1)/\tau}=1-\frac{(\mathcal{H}_0+\eta\mathcal{H}_1)}{\tau}+\frac{1}{2}\frac{(\mathcal{H}_0+\eta\mathcal{H}_1)^2}{\tau^2}+\cdots+\frac{(-1)^k}{k!}\frac{(\mathcal{H}_0+\eta\mathcal{H}_1)^k}{\tau^k}+\cdots$$

において $(\mathcal{H}_0+\eta\mathcal{H}_1)^k$ を展開して η の1乗の項までをとると，$\mathcal{H}_0{}^k+\eta\sum_{p=0}^{k}\mathcal{H}_0{}^p\mathcal{H}_1\mathcal{H}_0{}^{k-p-1}$ $+\cdots$ であるから

$$\rho=e^{-\mathcal{H}_0/\tau}+\eta\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!\tau^k}\sum_{p=0}^{k}\mathcal{H}_0{}^p\mathcal{H}_1\mathcal{H}_0{}^{k-p-1}$$

$$\rho_{mn}=\rho_0(\epsilon_m)\delta_{mn}+\eta(m|\mathcal{H}_1|n)\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{p=0}^{k}\frac{(-1)^k}{k!\tau^k}\epsilon_m{}^p\epsilon_n{}^{k-p-1}$$

$$=\rho_0(\epsilon_m)\delta_{mn}+\eta(m|\mathcal{H}_1|n)\frac{\rho_0(\epsilon_m)-\rho_0(\epsilon_n)}{\epsilon_m-\epsilon_n} \qquad \text{(i)}$$

または $1/\tau=\beta$ とおいて ρ を β で微分した式（Bloch の方程式）で η の1次までをとり，

$$\frac{\partial\rho}{\partial\beta}=-(\mathcal{H}_0+\eta\mathcal{H}_1)\rho\simeq\rho_0-\mathcal{H}_0\rho-\eta\mathcal{H}_1\rho_0$$

の mn 成分をとると

$$\frac{\partial\rho_{mn}}{\partial\beta}=-\epsilon_m\rho_{mn}-\eta(m|\mathcal{H}_1|n)e^{-\epsilon_n\beta}$$

右辺の第2項は非斉次項である．$\beta=0$ では $\rho_{mn}=\delta_{mn}$ であるから，上の式を積分すると（i）と同じ式が得られる．あるいは演算子の公式

$$e^{\beta(A+B)}=e^{\beta A}\left[1+\int_0^{\beta}B(\lambda)d\lambda+\int_0^{\beta}B(\mu)d\mu\int_0^{\mu}B(\nu)d\nu+\cdots\right]$$

$$=e^{\beta A}\exp\left[\int_0^{\beta}d\lambda B(\lambda)\right] \qquad B(\lambda)\equiv e^{-\lambda A}Be^{\lambda A}$$

を使って

$$\rho=e^{-\beta(\mathcal{H}_0+\mu\mathcal{H}_1)}=e^{-\beta\mathcal{H}_0}\left[1-\mu\int_0^{\beta}e^{\beta\mathcal{H}_0}Be^{-\beta\mathcal{H}_0}d\beta+\cdots\right]$$

$$\rho_{mn}=e^{-\beta\epsilon_m}\left[\delta_{mn}-\mu\int_0^{\beta}e^{\beta\epsilon_m}(m|\mathcal{H}_1|n)e^{-\beta\epsilon_n}d\beta+\cdots\right]$$

25.2 ガウス分布では $f_1(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$, $\overline{x^2}=\sigma^2$, $\overline{x^4}=3\sigma^4=3(\overline{x^2})^2$ 左右に ±1 づつの歩みの場合は2項分布 $f_2(x)=\frac{1}{2^N}\frac{N!}{\left(\frac{N+x}{2}\right)!\left(\frac{N-x}{2}\right)!}$ このときは $\overline{x^2}=N$, $\overline{x^4}=3N^2-2N$.

この種の計算には特性関数を用いるとよい．（問題6.2をみよ）

$$G_1(k)=\int_{-\infty}^{+\infty}f_1(x)e^{ikx}dx=e^{-k^2\sigma^2/2}=1-\frac{\sigma^2}{2}k^2+\frac{\sigma^4}{4\cdot2}k^4-\cdots$$

$$G_2(k)=\sum_{x=-N}^{N}f_2(x)e^{ikx}=(\cos k)^N=1-\frac{N}{2}k^2+\frac{1}{4!}(3N^2-2N)k^4-\cdots$$

25.3
$$\frac{\overline{\delta E^2}}{\bar{E}^2}=\frac{kT^2(NkT/T_F)}{\left(\frac{N_k}{2}\frac{T^2}{T_F}\right)^2}=\frac{4T_k}{NT}\simeq 4\times 10^{-12}$$

25.4 i 番目の磁気モーメントの磁場の方向またはその反対の方向のみとるとすると，$\beta=1/\tau$ として

$$Z=(e^{\beta\mu_0 H}+e^{-\beta\mu_0 H})^N=2^N\left(1+\frac{\beta^2\mu_0{}^2H^2}{2}+\cdots\right)^N,\ \beta=1/\tau=1/kT$$

$$\bar{E}=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=-N\beta\mu_0{}^2H^2 \qquad \overline{\delta E^2}=\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta^2}=N\mu_0{}^2H^2$$

系のエネルギーを $-n\mu_0 H$ とあらわすと n の分布はエネルギーを考慮し，問題 (25.2) の分布関数 f_2 を使えば $e^{\beta n\mu_0 H_0}f_2(n)$ に比例するが，$f_2(n)$ に対してガウス分布で近似すると，$\sigma^2=N$ とした $f_1(n)$ をとればよい．するとその確率は

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi N}}e^{+\beta n\mu_0 H-\frac{n^2}{2N}}\sim\frac{1}{\sqrt{2\pi N}}e^{-\frac{1}{2N}(n-\beta N\mu_0 H)^2}$$

で与えられる．これから $\bar{n}=N\beta\mu_0 H$. $\overline{\delta n^2}=N$. 従って $\bar{E}=-\bar{n}\mu_0 H=-N\beta\mu_0{}^2H^2$, $\overline{\delta E^2}=\overline{\delta n^2}\mu_0{}^2H^2=N\mu_0{}^2H^2$

25.5

$$\bar{n}i=\frac{\sum_{ni=0}^{\infty}n_i e^{-ni\epsilon/\tau}}{\sum_{ni=0}^{\infty}e^{-ni\epsilon/\tau}}=\frac{1}{e^{\epsilon/\tau}-1}$$

$$\overline{n^2}i=\frac{\sum n_i{}^2e^{-ni\epsilon/\tau}}{\sum e^{-ni\epsilon/\tau}}=\frac{e^{-\epsilon/\tau}(1+e^{-\epsilon/\tau})}{(1+e^{-\epsilon/\tau})^2}=\bar{n}_i{}^2+\bar{n}_i(\bar{n}_i+1)$$

25.6 大きな分配関数 $Z=\sum e^{-(E_i-N_i\mu)/\tau}$ において $1/\tau=\beta,\ \mu/\tau=\gamma$ とすれば $\bar{E}=U$ とおいて，(25.19) と同様に

$$\overline{(\delta N)^2}=\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\gamma}\right)_\beta=\tau\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)_\tau$$

$$\overline{(\delta E)^2}=-\left(\frac{\partial U}{\partial\beta}\right)_\gamma=-\left(\frac{\partial U}{\partial\beta}\right)_N-\left(\frac{\partial U}{\partial\bar{N}}\right)_\beta\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\beta}\right)_\gamma$$

$$=\tau^2\left(\frac{\partial U}{\partial\tau}\right)_N+\tau^2\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\tau}\right)_\gamma\left(\frac{\partial U}{\partial\bar{N}}\right)_\beta=\tau^2\left(\frac{\partial U}{\partial\tau}\right)_N+\tau\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)_\tau\left(\frac{\partial U}{\partial\bar{N}}\right)_\beta^2$$

2つの等式を使って

$$\overline{(\delta E)^2}=\tau^2\left(\frac{\partial U}{\partial\tau}\right)_N+\overline{(\delta N)^2}\left(\frac{\partial U}{\partial\bar{N}}\right)_\tau^2$$

使われた等式は次のようにして証明される．N は $\beta,\gamma=\mu\beta$ の関数であるが，γ はまた β, N の関数であるとして $N=N(\beta,\gamma(\beta,N))$ としこれを N を一定にして β で微分することによって第1のものが得られる．第2のものはエントロピーを S として次の関係から求められる．

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_\tau=T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\tau+\mu=\mu-T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N$$

25.7 (a) $\rho(p,q)$ を $Y(p,q)=Y$ と $Y(p,q)=Y+dY$ の面ではさまれる空間で積分したものを $g(Y)dY$ とおくと，$g(Y)$ は Y の分布関数である．すると

$$u(\alpha)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\int e^{i\alpha Y}g(Y)dY$$

となるから，$g(Y)$ は $u(\alpha)$ の Fourier 逆変換で得られる．

(b)

$$Z(1/\tau)=\int e^{-E/\tau}g(E)dE$$

において $\beta=1/\tau$ とおくと，$g(E)$ は Laplace の逆変換から

$$g(E)=\frac{1}{2\pi i}\int_{\beta^*-i\infty}^{\beta^*+i\infty}Z(\beta)e^{E\beta}d\beta$$

$\beta=0$ は一般に $Z(\beta)$ の特異点である．$Z(\beta)=e^{-\beta F(\beta)}$ とし，β^* を鞍点にえらべば $\beta^*=1/\tau$ とすることができる（付録Aをみよ）．すると，規格化した $f(E)$ は

$$f(E)\equiv Z^{-1}(1/\tau)e^{-E/\tau}g(E)=\frac{1}{2\pi}Z^{-1}(1/\tau)\int_{-\infty}^{\infty}Z\left(\frac{1}{\tau}-i\alpha\right)e^{-i\alpha E}d\alpha$$

(c) 完全気体では $Z(\beta)=\dfrac{1}{N!}\left(\dfrac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N}V^N\beta^{-\frac{3}{2}N}$

$$g(E)=\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N}\frac{V^N}{N!}\frac{1}{2\pi i}\oint\beta^{-\frac{3}{2}N}e^{E\beta}d\beta$$

積分路は原点のまわりを1周する道にとることができるから，$3N/2$ を整数とすれば $e^{E\beta}$ を展開して留数の計算から $g(E)$，従って $f(E)$ が求められる．

27.1

$$g(u)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-k|x|}e^{iux}dx$$
$$=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{\infty}e^{-kx}\cos uxdx=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\Re\int_0^{\infty}e^{(-k+iu)x}dx=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{k}{k^2+u^2}$$

27.2 問題25.2をみよ．

27.4 p_2, p_3 の定義から

$$p_2(x_1,0;\ x_2,t)=\int p_3(x_1,0;\ x,t_0;\ x_2,t)dx$$

一方，マルコフ過程の定義では p_3 は p_2 または P_2 で表わされるから

$$=p_1(x_1,0)\int P_2(x_1,0|x,t_0)P_2(x,t_0|x_2,t)dx$$

定常的であるから $P_2(x,t_0|x_2,t)=P_2(x,0|x_2,t-t_0)$ と書き直せばよい．

27.5 n 個の確率変数を $x_i(i=1,2,\cdots,n)$ とすると，

$\mu_a^{(i)}=1.\ \ B_n=n.$ ゆえに $\omega_n=n/n^{1+(\delta/2)}\to0(n\to\infty)$ (証明終)

28.1 （a） 答 $P(x_1|x_2,\tau)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(1-\rho^2)}}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2(1-\rho^2)}(x_2-x_1\rho)^2\right]$

（b） $\rho(\tau)=e^{-\tau/\tau_c}1-\tau/\tau_c,(\tau\ll\tau_c)$ のときは $\tau/\tau_c\to 0$ に対し

$$P(x_1|x_2,\tau)=\sqrt{\frac{\tau_c}{4\pi\sigma^2\tau}}\exp\left[-\frac{\tau_c}{4\sigma^2\tau}(x_2-x_1)^2\right]\to\delta(x_1-x_2)$$

これは拡散係数を $D=\sigma^2/\tau_c$ としたとき，境界条件 $P(x_1|x_2,0)=\delta(x_1-x_2)$ に対する拡散方程式の解である.

28.2 時間平均は τ_0 についてとればよい．また $f(t)$ と $f(t+\tau)$ は $0\leq t\leq\tau_0$ の間で $t-|\tau|$ の間だけ同じ値をとり，それ以外は平均すると消える．従って

$$c(\tau)=\frac{1}{\tau_0}\int_0^{\tau_0}\overline{f(t)f(t+\tau)}dt=\frac{1}{\tau_0}\overline{f(t)^2}(\tau_0-|\tau|),0\leq\tau\leq\tau_0$$

$$c(\tau)=0,\tau>\tau_0$$

$$G(f)=4\int_0^\infty c(\tau)\cos 2\pi f\tau d\tau=4\overline{f(t)^2}\int_0^{\tau_0}\left(1-\frac{\tau}{\tau_0}\right)\cos 2\pi f\tau d\tau=4\overline{f(t)^2}\frac{1-\cos 2\pi f\tau_0}{(2\pi f)^2}$$

29.1 $\frac{\overline{V^2}}{R}=4\times 1.380\times 10^{-16}\times 3\times 10^2\times 5\times 10^3$ erg/sec.

$=8.28\times 10^{-17}$ watts.

29.2 ガウス過程に対して c_3,c_2 を規格化定数として

$$p_3(y_1,y_2,y_3)=c_3\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{3}\alpha_{jk}y_jy_k\right)$$

$$p_2(y_1,y_2)=c_2\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{2}\beta_{jk}y_jy_k\right)$$

とおく．マルコフ過程に対しては，条件付確率

$$P(y_1,y_2|y_3)=p_3(y_1,y_2,y_3)/p_2(y_1,y_2)$$

が y_1 によらないことに着目すれば $\alpha_{13}=\alpha_{31}=0$ である．一方相関行列

$$M=\begin{pmatrix} c(0) & c(t_2-t_1) & c(t_3-t_1)\\ c(t_1-t_2) & c(0) & c(t_3-t_2)\\ c(t_1-t_3) & c(t_2-t_3) & c(0)\end{pmatrix}$$

と行列 $\alpha=\{\alpha_{jk}\}$ の積は単位行列であるから，その第3列をかくと $c(0)=1$ として

$$c(t_2-t_1)\alpha_{23}+c(t_3-t_1)\alpha_{33}=0$$

$$\alpha_{23}+c(t_3-t_2)\alpha_{33}=0$$

$$c(t_2-t_3)\alpha_{23}+\alpha_{33}=1$$

が得られる．これから α_{23},α_{33} を消去すると求める等式が得られる．

29.3 図29.1において R の代りに Z, R' の代りに Z' がおかれたとすると，

$$kT\Delta f=\overline{|I|^2}R(f)=\frac{V^2R(f)}{|Z+Z'|^2}$$

インピーダンス整合の条件は $Z'=Z^*=R(f)-iY(f)$，従って

$$G(f)=4kTR(f)$$

30.1 (a) $\overline{[x(t)-x(t-\tau)]^2}=\overline{x^2(t)}-2\overline{x(t)x(t-\tau)}+\overline{x^2(t-\tau)}=2\overline{x^2(t)}(1-\rho(\tau))$

(b) $x(t)=\int A(f)\exp(2\pi ift)df$

$$x(t)-x(t-\tau)=\int z(f)A(f)\exp(2\pi ift)df$$

を用いて，$z(f)=1-\exp(-2\pi if\tau)$. (30.2) から

$$\overline{O^2}=\int_0^\infty |z(f)|^2G_I(f)df=4\int_0^\infty \sin^2(\pi f\tau)\cdot G_I(f)df$$

31.1 (a) アルミニウム粒子の直径を d とすると，容器中の高さ h における粒子数は

$$n(h)=n(0)e^{-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3(\rho-\rho_0)gh/kT}$$

ρ, ρ_0 はそれぞれアルミニウムと水の密度. $h=10$cm の容器中に懸濁している条件として

$$\frac{\pi}{6}d^3g(\rho-\rho_0)\times 10/kT\sim 1$$

とすると，$\rho=2.69$, $T=293$K では $d\sim 0.4\times 10^{-6}$cm$=0.004$ ミクロンとなる.

(b) (31.23) および (31.4) から

$$v=\frac{K_0}{3\pi d\eta}, \qquad K_0=\frac{\pi}{6}d^3(\rho-\rho_0)g$$

$T=293$K で $\eta=1.002$ cp, $d=1$ ミクロンを用いると $v=0.92\times 10^{-4}$cm/sec

37.1 輻射による再結合の速度 $B(\nu)N_in(E)u(\nu)d\nu$ を考慮すると (37.25) は

$$\sigma(E)=\frac{B(\nu)u(\nu)(N_A-N_in(E))}{hn(E)N_iv}$$

$u(\nu)$ に対して (22.7) および $N_i/N_A=e^{(E_0-\mu)/\tau}$ を用いれば (37.33) は

$$\sigma(E)=B(\nu)\frac{(E+I)^3}{mc^3E}\cdot\frac{e^{h\nu/\tau}}{e^{h\nu/\tau}-1}\left(1-e^{-h\nu/\tau}(2\pi)\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}\right)$$

となる.

40.1 $u(t)=u-\dfrac{e\mathcal{E}}{m}t$, $\mathcal{E}$ の1次のところまでとれば (40.17) は

$$f-f_0=-e\left(\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right)\int_{-\infty}^{t_0}dt\mathcal{E}u\exp\{-(t_0-t)/\tau_c\}=-e\mathcal{E}u\tau_c\left(\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}\right).$$

41.1 電場を $E(t)=\mathcal{E}e^{i\omega t}$ とおいて，$f=f_0+f_1e^{i\omega t}$ の形の解を導けば (41.6) は

$$f=f_0-\frac{\tau_ce\mathcal{E}u}{(1+i\omega\tau_c)}\frac{\partial f_0}{\partial\epsilon}e^{i\omega t}$$

と表わされる. 電気伝導度は

$$\sigma=\frac{N_e{}^2\tau_c}{m}\frac{1}{1+i\omega\tau}$$

41.2 (41.6) および (41.10) から

$$\frac{\Delta f}{f}=\frac{f-f_0}{f_0}=\frac{\tau_c e\mathcal{E}}{\tau}u$$

$$\bar{u}=\frac{1}{N}\int ufd\boldsymbol{v}=\frac{\tau_c e\mathcal{E}}{N\tau}\int u^2 f_0 d\boldsymbol{v}=\frac{\tau_c e\mathcal{E}}{m}$$

を用いると

$$\frac{\Delta f}{f}=\frac{(\tau_c e\mathcal{E})^2}{m\tau}=\frac{(10^{-14}\times 4.80\times 10^{-10}\times 1)^2}{9.11\times 10^{-28}\times 1.38\times 10^{-16}\times 300}=0.6\times 10^{-6}$$

41.3　$\tau_c(v)=\dfrac{\Lambda_0}{v}$ を (41.7), (41.22) および (41.27) の被積分関数に含ませると，このときには (41.28) は

$$\mathcal{L}_{11}=\frac{4Ne^2\Lambda_0}{3}\left(\frac{1}{2\pi m\tau}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mathcal{L}_{12}=-\frac{2Ne\Lambda_0}{3}\left(\frac{1}{2\pi m\tau}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mathcal{L}_{21}=\frac{8Ne\Lambda_0\tau}{3}\left(\frac{1}{2\pi m\tau}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mathcal{L}_{22}=-4N\Lambda_0\tau\left(\frac{1}{2\pi m\tau}\right)^{\frac{1}{2}}$$

で与えられる．(41.33) を用いて熱伝導度 $K=\dfrac{8N\Lambda_0\tau}{3}\left(\dfrac{1}{2\pi m\tau}\right)^{1/2}$

41.4　(41.3) を

$$f_1=f_0-\tau_c\left(\frac{e\mathcal{E}}{m}\frac{\partial f_0}{\partial u}+u\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)$$

とおくと，第 2 近似は

$$f=f_0-\tau_c\left(\frac{e\mathcal{E}}{m}\frac{\partial f_1}{\partial u}+u\frac{\partial f_1}{\partial x}\right)$$

で与えられる．

42.1　(a)　$J_y=\int ev_y fd\mathbf{v}$

$$=\frac{\mathcal{E}_y e^2}{\tau}\int v_y{}^2\tau_c\xi f_0 d\boldsymbol{v}-\frac{\mathcal{E}_x e^3 H}{mc\tau}\int v_y{}^2\tau_c{}^2\xi f_0 d\boldsymbol{v}$$

$$=0$$

より

$$\mathcal{E}_y=\frac{\mathcal{E}_x eH}{mc}\frac{\int v_y{}^2\tau_c{}^2\xi f_0 d\boldsymbol{v}}{\int v_y{}^2\tau_c\xi f_0 d\boldsymbol{v}}$$

$\xi=1-\left(\dfrac{eH\tau_c}{mc}\right)^2+o(H^4)$ から H^2 のところまでとれば

$$\mathcal{E}_y=\frac{\mathcal{E}_x eH}{mc}\frac{\int v_y{}^2\tau_c{}^2 f_0 d\boldsymbol{v}}{\int v_y{}^2\tau_c f_0 d\boldsymbol{v}}=\frac{e\Lambda_0 H}{2mc}\sqrt{\frac{\pi m}{2\tau}}\mathcal{E}_x$$

（b） $\mathcal{E}_y$ に対する結果を（42.19）に代入して，$J_x=\int ev_x f d\boldsymbol{v}$ の H^2 のところまでとると

$$J_x=\mathcal{E}_x\left[\frac{e^2}{\tau}\int v_x{}^2\tau_c f_0 d\boldsymbol{v}-\frac{e^4H^2}{m^2c^2\tau}\int v_x{}^2\tau_c{}^3 f_0 d\boldsymbol{v}\right.$$
$$\left.+\frac{e^4\Lambda_0H^2}{2m^2c^2\tau}\sqrt{\frac{\pi m}{2\tau}}\int v_x{}^2\tau_c{}^2 f_0 d\boldsymbol{v}\right]$$
$$=\frac{4Ne^2\Lambda_0}{3(2\pi m\tau)^{\frac{1}{2}}}\left\{1-\frac{e^2\Lambda_0{}^2H^2}{2mc^2\tau}\left(1-\frac{\pi}{4}\right)\right\}\mathcal{E}_x$$

括弧内の第2項が磁場による電導度の減少，すなわち抵抗の増加に対応する．

44.1 答，$\chi''(\omega)=\dfrac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$

45.1 末端効果を考えないときの長さ l，直径 d の結合管の速さを S_T'，面積 A の穴の速さを S_A とするとそれぞれ（45.15）（但し $\pi/16$ を 1/6 とする），（45.11）から

$$S_T'=\frac{1}{6}\frac{d^3}{l}\left(\frac{2\pi}{\rho_1}\right)^{\frac{1}{2}}\qquad S_A=\frac{A}{(2\pi\rho_1)^{1/2}}\qquad A=2\pi\cdot\frac{d^2}{4}$$

末端効果を考えると S_T は $\dfrac{1}{S_T}=\dfrac{1}{S_T'}+2\dfrac{1}{S_A}$ が与えられる．

ゆえに

$$S_T=\left[\frac{3}{\pi}(2\pi\rho_1)^{\frac{1}{2}}\frac{\left(l+\frac{4}{3}d\right)}{d^3}\right]^{-1}\cong 12\frac{d^3}{l+\frac{4}{3}d}$$

ただし 20°C の空気では $\rho_1=M/kT\cong\dfrac{30}{8.3\times10^7\times300}$ ととり，単位を（l/sec）にしてある．

45.2 大気圧を $p_1=760$mmHg，容器の圧力を $p_2=10^{-4}$mmHg とすると，管を流れる気体では（45.15）から $q=\dfrac{1}{6}\dfrac{d^3}{l}\left(\dfrac{2\pi}{\rho_1}\right)^{1/2}(p_1-p_2)$，一方ポンプの速さを S とするとこれは p_2S に等しい．$T=300$K の空気とすると，与えられた数値を入れて

$$S=\frac{1}{6}\frac{d^3}{l}\left(\frac{2\pi}{\rho_1}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{760}{10^{-4}}\simeq2.3\times10^8(\text{cm}^3/\text{sec})$$

訳者あとがき

この本はカリフォルニヤ大学バークレー分校，C. Kittel 教授の Elementary Statistical Physics (John Wiley & Sons, Inc. 1958，第 4 刷 1967) を訳したものである．第 4 刷は初版と比べてわずかの修正がなされているにすぎない．この本の構成は第 I 部に統計力学の基本原理をのべ，ギブズの集合による取り扱いをわかりやすく解説し，第 II 部でゆらぎや雑音，現在揺動散逸定理とよばれているナイキストの定理，不可逆過程の熱力学などをのべ，第 III 部では運動論や輸送論を解説している．相転移などの多体系の取り扱いはほとんどのべられていないが，平衡統計力学ばかりでなく，第 II，III 部で取り扱われている主題をまず学ぶ方が統計物理の理解と応用には役に立つと著者は考えたのであろう．その意味で原著では 224 頁，訳書は（8 ポイントの小活字を使ってはいるが）約 200 頁の小著であり，初版は1958年であるが類書にみない特徴をもっているということができる．

原著の序文によれば物理を学ぶ初年度の大学院学生のためとあるが，日本のふつうのカリキュラムでは統計力学をはじめて習う大学 3，4 年生に適している．物理の学生のためといっているが，ふつうどの本でも取り上げる気体や，磁性体のほか固体物理や核物理などの問題から例題をあげているからであろう．しかし Kittel 教授が序文にのべているように，統計物理が理工学のあらゆる分野に浸透し，使われていることを考えると，理工学の学生一般にとって，この本の程度の統計物理を習得することはのぞましく，またそれは有用なものであると思う．

この訳書では，Kittel 教授の同意を得て，問題の解答のヒントを与えたが，当然のことながらまず自分で考えてみてヒントを見るのは後にしてほしい．最後までとけないままにしておくよりはよいという意味でつけたものである．もし誤りがあったら御叱正を頂きたい．また参考書などは日本語で手に入りやすいものをつけ加えた．各章の参考文献にも原著のもののほか，新しいものを加えたところもある．

1977年 5 月

訳　者

索　　引

訳者略歴

斎藤信彦（さいとう のぶひこ）

1941年　東京大学理学部物理学科卒業
現　在　早稲田大学理工学部教授
　　　　理学博士

主要著書
高分子物理学
岩波講座，現代物理学の基礎 6「統計物理学」（共著）
岩波講座，現代物理学の基礎 9「生命の物理」（共著）

広岡一（ひろおか はじめ）

1969年　早稲田大学理工学研究科 博士課程修了
現　在　法政大学教養部物理科助手
　　　　理学博士

キッテル　統計物理

昭和52年7月31日 ©　　初版発行
昭和56年1月31日　　初版第3刷発行

訳者　斎藤信彦　　発行者　森平勇三
　　　広岡一　　　印刷者　篠倉正信
　　　　　　　　　製本者　石毛仙之助

発行所　株式会社　サイエンス社
〔本社〕〒101 東京都千代田区神田須田町 2-6
TEL 東京(03)256-1091(代)　振替 東京 7-2387
〔分室〕〒101 東京都千代田区神田須田町 2-4
TEL 東京(03)256-1093(代)

印刷　第一印刷所　　製本　石毛製本
≪検印省略≫

3342-90511-2819